

О.В. Шухто, Д.Б. Березин

Строение и свойства углеводов

*Методические указания (руководство) по выполнению контрольных работ
по органической химии студентами заочного отделения*

УДК 547.542.95

Строение и свойства углеводов: Метод. указания. /Д.Б. Березин, О.В. Шухто; ГОУ ВПО Иван. гос. хим.-технол. ун-т. Иваново, 2008. 76 с.

Методические указания разработаны как курс лекций по дисциплине «Органическая химия и основы биохимии» (часть I, углеводороды) для студентов заочного отделения ИГХТУ, обучающихся по специальностям 240202 – Химическая технология и оборудование отделочного производства, 240201 - Технология и оборудование производства химических волокон и композиционных материалов на их основе и 240501 – Химическая технология высокомолекулярных соединений (ХТПМ), включают задания для контрольной работы №1 и рекомендации по ее выполнению.

Рецензент:

кандидат химических наук Т.А. Агеева (Ивановский государственный
химико-технологический университет)

Контрольная работа №1

СТРОЕНИЕ, НОМЕНКЛАТУРА, ПРИРОДА ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ В МОЛЕКУЛАХ УГЛЕВОДОРОДОВ. ПОЛУЧЕНИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕВОДОРОДОВ

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 *. Укажите форму углеродного скелета молекулы (нормальная или разветвленная углеродная цепь, моноциклическое соединение, полициклическое соединение с неконденсированными или конденсированными кольцами). В алканах и циклоалканах, а также в алкильных и циклоалкильных заместителях укажите первичные, вторичные, третичные и четвертичные атомы углерода.

2. Запишите *брутто*-формулу соединения, отмеченного *. К какому гомологическому ряду оно относится? Запишите структурную формулу и название первого члена этого гомологического ряда. Назовите другие гомологические ряды, имеющие такую же общую *брутто*-формулу, структурные формулы первых членов этих гомологических рядов; назовите все записанные соединения по номенклатуре ИЮПАК.

3. Выпишите формулы и назовите как можно большее число простых фрагментов (заместителей), которые можно мысленно выделить в молекуле.

4. Напишите структурные формулы 3 изомеров исходного соединения, относящихся к тому же гомологическому ряду. Дайте им названия, пользуясь номенклатурой ИЮПАК. Сделайте то же самое для 3 изомеров в каждом из других гомологических рядов.

5. Укажите тип гибридного состояния каждого углеродного атома в исходном углеводороде. Изобразите схему перекрывания АО при образовании всех σ -связей в молекуле предложенного углеводорода. Укажите теоретические величины углов между связями, образованными с участием sp^3 -, sp^2 -, sp -АО.

6. Изобразите схемы перекрывания атомных орбиталей при образовании всех π -связей в предложенном соединении. Если имеется несколько кратных связей, то укажите их взаимное расположение (изолированная, кумулированная или сопряженная система кратных связей, циклическое сопряжение). Выделите ароматическую систему в молекуле (если она присутствует).

7. Укажите вид пространственной изомерии, который характерен для предложенного углеводорода (*цис-транс*-изомерия, оптическая изомерия). Изобразите проекционные формулы геометрических и зеркальных стереоизомеров. Если исходный углеводород не может существовать в виде пространственных изомеров, то найдите стереоизомеры (геометрические и зеркальные) среди структурно-изомерных ему соединений (пункт 4) и изобразите их проекционные формулы.

8. Напишите структурную формулу алкана, молекула которого содержит

такое же число углеродных атомов и имеет тот же углеродный скелет, как и отмеченный в задании * углеводород (если он не алкан). Изобразите проекционные формулы Ньюмена для заслоненной, заторможенной и скошенной конформации этого алкана. Расположите конформации в ряд по уменьшению их потенциальной энергии.

9. Если исходный углеводород не циклоалкан, напишите структурную формулу любого алкилциклогексана, содержащего такое же число углеродных атомов, как и исходный углеводород. Изобразите проекционные формулы конформаций "кресло" и "ванна", указывая положение аксиальных и экваториальных атомов водорода в цикле.

10. Получите предложенный в задании алкан из различных органических соединений, содержащих такое же число атомов углерода и имеющих такой же углеродный скелет (из соответствующих ненасыщенных углеводородов, галогенпроизводных, спиртов, альдегидов и кетонов и т.д.). Указывайте катализаторы и условия реакции.

11. Получите заданный алкан по реакции Вюрца из соответствующих галогенопроизводных. Можно ли его получить по этой реакции в качестве единственного органического продукта? Если нет, запишите получение его по реакции Вюрца в смеси с двумя другими алканами. Напишите уравнения реакций и назовите углеводороды.

12. Подействуйте на 1 моль насыщенного углеводорода 1 моль хлора на свету. Напишите и назовите все возможные продукты монозамещения. Укажите, какой из атомов водорода легче всего (с наибольшей скоростью) замещается на хлор. Укажите тип активной частицы, запишите все возможные свободные радикалы, образующиеся в ходе реакции. Отметьте наиболее термодинамически устойчивый. Укажите лимитирующую стадию.

13. Напишите химические реакции, происходящие при термическом крекинге вашего насыщенного углеводорода, а также его каталитической циклизации и дегидроциклизации ("ароматизации"), если число атомов углерода в исходном соединении равно или превышает шесть. С какой целью используются процессы крекинга?

14. Напишите реакции нитрования, сульфохлорирования и сульфоокисления предложенного вам углеводорода с образованием продуктов замещения наиболее легко отщепляющегося гомолитически атома водорода на соответствующие функциональные группы. Назовите продукты реакций и области их применения.

15. Получите заданный алкен или циклоалкен, используя реакции дегидратации соответствующих спиртов, дегидрогалогенирования соответствующих моногалогенпроизводных, синтезируйте его из дигалогенпроизводных.

16. Поясните химические свойства алкена на примерах реакций электрофильного присоединения HBr , H_2SO_4 , H_2O в присутствии сильных кислот, Br_2 , HOCl . Разберите механизм любой из вышеперечисленных реакций. Покажите, как будет проходить присоединение HBr к алкену в присутствии пероксидов.

17. Осуществите гидрирование и полимеризацию алкена. Укажите катализаторы или инициаторы этих процессов и объясните их роль. Напишите реакцию, проходящую при действии на алкен 1 моль Cl_2 при 500°C . В чем особенность та-

кого процесса по сравнению с реакцией при 25°C?

18. Окислите алкен а) водным раствором перманганата калия; б) перманганатом калия в кислой среде; в) озоном с последующим гидролизом полученного озонида. Назовите продукты окисления.

19. Получите предложенный в задании алкин из дигалогенпроизводных с расположением галогенов: а) у соседних атомов углерода, б) у одного атома углерода. Реакцию записывайте по стадиям, отщепляя сначала одну, а затем вторую молекулу галогенводорода. Назовите исходные и промежуточно образующиеся галогенпроизводные.

20. Осуществите: а) последовательное гидрирование алкина сначала одним, а затем вторым моль водорода на катализаторе; б) последовательное действие двух моль HCl на алкин. Назовите в каждом случае продукты, образующиеся на первой и второй стадиях реакции. Возможна ли геометрическая изомерия для продукта первой стадии гидрирования вашего алкина?

Напишите по стадиям реакцию присоединения к алкину воды в присутствии солей ртути (II). Назовите промежуточный ненасыщенный спирт и конечный продукт реакции. Запишите схему (с указанием условий) циклотримеризации Вашего алкина.

21. Запишите для Вашего алкина (или для его изомера с концевой тройной связью) последовательные реакции: а) с натрием в аммиачном растворе, а затем – б) продукта с любым первичным хлорпроизводным вашего насыщенного углеводорода, полученным в ответе на вопрос 12 этого задания. Назовите конечный продукт.

22. На основе углеродного скелета алкана, свойства которого вы разбирали в ответах на вопросы 10-14 этого задания, или его изомера напишите структурные формулы нескольких изомерных диенов. Выделите среди них диены с изолированными, кумулированными и сопряженными двойными связями. Назовите по одному представителю каждого типа диенов.

23. С сопряженным диеном приведите следующие реакции: а) гидрирование 1 моль H₂ на катализаторе, б) гидрирование 1 моль водорода в момент выделения, в) действие одного, а затем второго моль HBr, г) действие 1 моль Br₂. Назовите продукты всех реакций. Какие особенности в химических свойствах сопряженного диена можно наблюдать при этом? Дайте объяснение на основе механизма реакции присоединения к нему 1 моль HBr. Как отличаются друг от друга составы продуктов реакций а) и б)?

24. Осуществите полимеризацию сопряженного диена. В качестве каких материалов используются полимеры, подобные полученным?

Напишите реакцию диенового синтеза с участием Вашего сопряженного диена и любого (по вашему выбору) диенофила.

25. Напишите реакции электрофильного замещения в ароматическом кольце предложенных аренов: а) хлорирование, нитрование и сульфирование всех ароматических соединений до соответствующих монозамещенных, б) моно- и диалкилирование гомологов бензола (алкил - по выбору), в) ацилирование гомологов бензола, а затем нитрование полученного соединения (ацил - по выбору). Укажите условия проведения и назовите продукты всех реакций.

26. На примере любого записанного Вами процесса объясните механизм электрофильного замещения и преимущественную ориентацию электрофильной частицы под влиянием заместителя (*орто*-, *пара*- или *мета*-). Расположите предложенные Вам ароматические соединения в порядке уменьшения их реакционной способности в реакциях электрофильного замещения. Дайте объяснение на основе механизма реакции и электронных эффектов заместителей.

27. Для аренов, имеющих алкильные заместители, проведите реакции: а) хлорирование 1 молем Cl_2 при освещении, б) нитрование разбавленной азотной кислотой при 150°C в запаянной ампуле (под давлением), в) окисление боковых цепей. Какие монозамещенные продукты в реакциях а) и б) образуются преимущественно?

ЧАСТЬ I. СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ УГЛЕВОДОРОДОВ.

1. 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 , CO_2 , карбиды, угольная а также циановодородная кислоты и их соли, относятся к неорганическим соединениям.

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

полная структурная формула

сокращенная структурная формула

брутто-формула

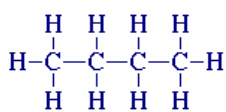
В отличие от молекулярных (*брутто*) формул, которые показывают только качественный и количественный элементный состав вещества, но не отражают порядка связывания атомов, структурные формулы иллюстрируют, как именно атомы в молекуле связаны между собой. Таким образом, различие соединений обусловлено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

Понятие об изомерии

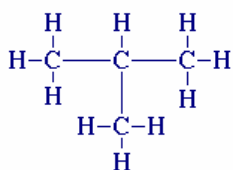
Изомеры - это химические соединения, имеющие одинаковый атомный и изотопный состав, то есть одну брутто-формулу, одну и ту же молекулярную массу, но отличающиеся друг от друга структурной формулой и свойствами.

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

Изомеры состава C_4H_{10}

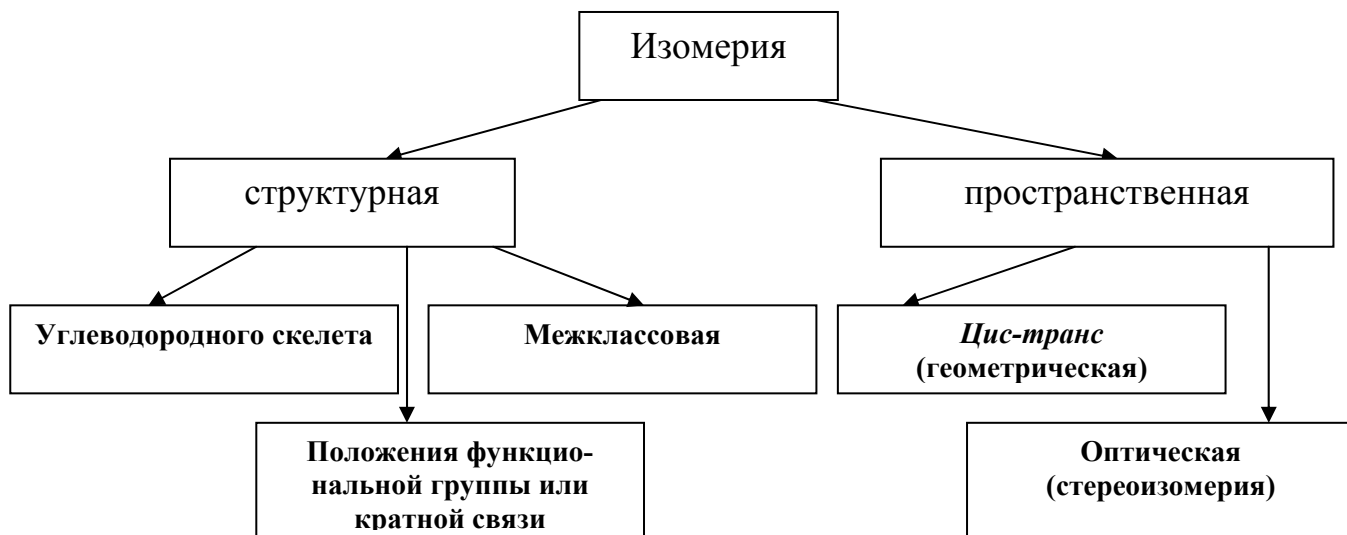


n-Бутан
($t_{кип.} -0.5^{\circ}C$)



Изобутан
($t_{кип.} -11.4^{\circ}C$)

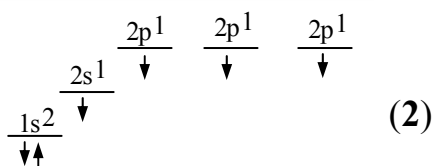
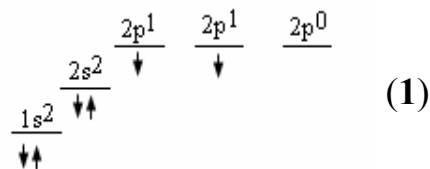
В зависимости от характера отличий в строении изомеров различают структурную и пространственную изомерию.



3. 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.



дом и атомами-органогенами.

Атом углерода 6C , $A_r = 12.01$, имеет электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^2$ в *основном состоянии* (1). Один электрон с $2s$ орбитали может переходить 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.

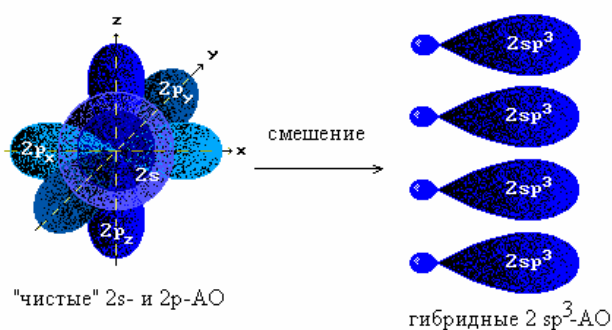
В этом случае связи C-H и C-C в углеводородах должны были бы различаться. Однако многочисленными исследованиями подтверждено, что четыре связи, образованные C-атомом с другими атомами, одинаковы по длине (энергии) и пространственному расположению. Объяснить этот факт можно разными способами, одним из 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 выравнивание АО по форме (энергии), а также

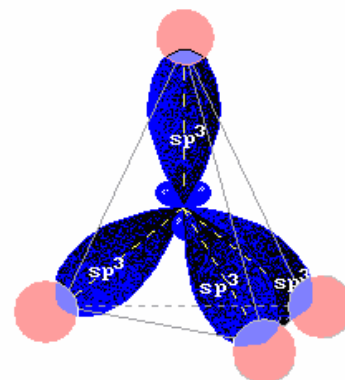
возрастает степень перекрывания взаимодействующих орбиталей.

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 C-H и (или) C-C.



4. 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.

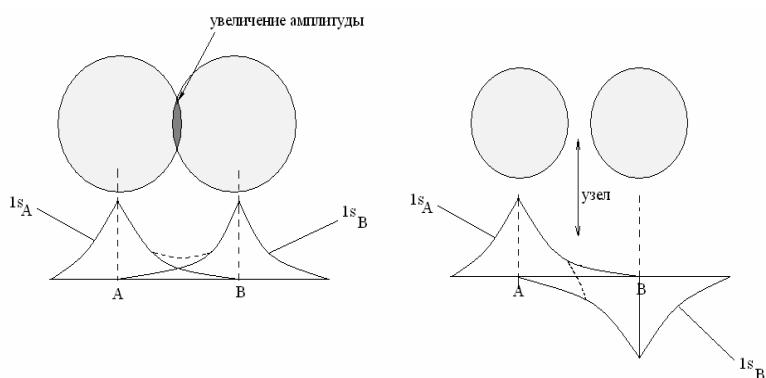
Молекулярная орбиталь (МО) – это волновая функция, которая описывает движение электрона в поле двух или нескольких ядер и окружающих их электронов (обозначается буквой ψ).

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), где C_A и C_B – коэффициенты, означающие вклад каждой атомной орбитали в молекулярную

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

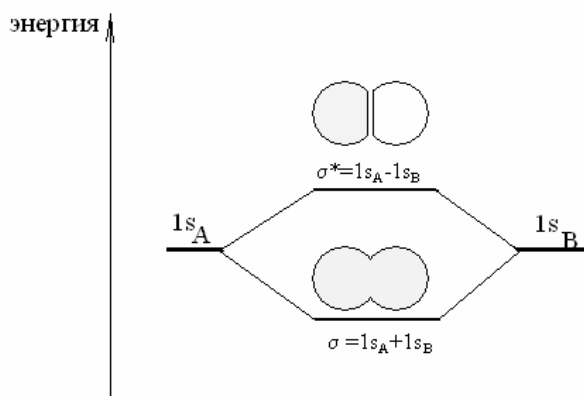
орбиталь. Такое приближение представляет собой *линейную комбинацию атомных орбиталей (метод ЛКАО)*.



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 ($\phi_A - \phi_B$) орбиталь, стремится разрушить химическую связь, понижая ее *порядок* ($n = \text{число пар электронов на } \psi^{\text{CB}} \text{ МО} - \text{число пар электронов на } \psi^* \text{ МО}$) и повышая общую энергию молекулы.



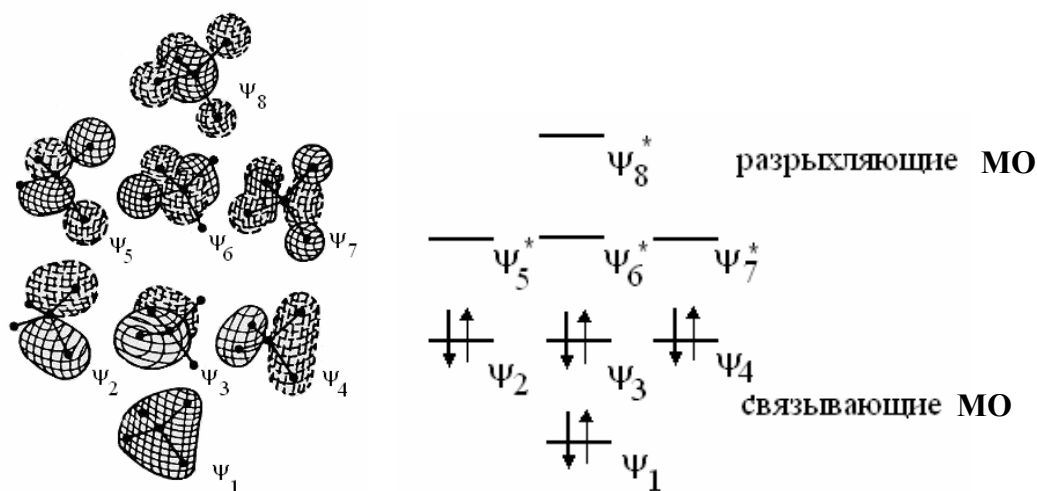
Из двух атомных орбиталей образуются две молекулярные – связывающая и разрыхляющая. При комбинации атомных орбиталей в противофазе возникает *узловая плоскость* ψ^* МО, означающая отсутствие перекрывания атомных орбиталей.

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 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 уравнивается). 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 ориен-



тированы перпендикулярно направлениям к углам тетраэдра.

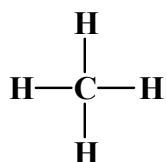
При сравнении модели метана, построенной при помощи канонических орбиталей и полученной с использованием классического метода, основанного на теории гибридизации, становится ясно, что *теория гибридизованных орбиталей* предсказывает пространственное строение углеводородов. Ею удобно пользоваться при 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.

5. ГОМОЛОГИЧЕСКИЙ РЯД АЛКАНОВ

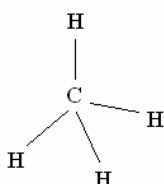
Алканы - насыщенные алифатические углеводороды, в молекулах которых атомы углерода связаны между собой простой (одинарной) σ -связью, а химическое сродство атома углерода предельно насыщено.

σ -Связь – ковалентная связь, образуемая 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 C-H в метане 0.109 нм, длина простой одинарной связи C-C в алканах 0.154 нм, ее энергия 344 кДж/моль. Энергия связи C-H в алканах несколько различается в зависимости от того, с углеродным атомом какого типа (*первичный, вторичный,*



формула Бутлерова
(плоская проекция)



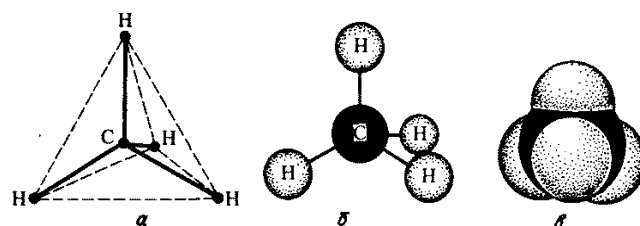
формула Вант-Гоффа
(пространственная)

третичный) связан водород.

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: *а* - тетраэдрическая; *б* - шаростержневая; *в* - по Бриглебу

Если в структурной формуле метана один из атомов водорода заместить на атом углерода, связанный с тремя атомами H, то получим следующий член *гомологического ряда* алканов – этан. Повторяя это действие несколько раз, можно записать формулы и других насыщенных углеводородов, отличающихся друг от

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>	$C_{10}H_{22}$	<i>декан</i>
C_3H_8	<i>пропан</i>	C_7H_{16}	<i>гептан</i>	$C_{11}H_{24}$	<i>ундекан</i>
C_4H_{10}	<i>бутан</i>	C_8H_{18}	<i>октан</i>	$C_{12}H_{26}$	<i>додекан</i>

друга числом углеродных атомов. В результате образуется ряд соединений, в котором каждый последующий член отличается от предыдущего на одну группу -

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.

6. НОМЕНКЛАТУРА АЛКАНОВ

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

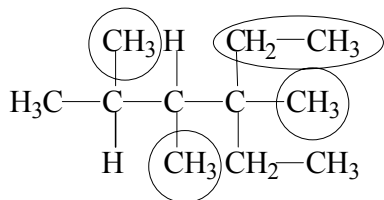
1. Систематическая номенклатура {номенклатура IUPAC}

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:

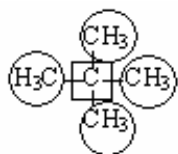
- В формуле молекулы алкана выбирают главную (самую протяженную) углеродную цепь.
- Затем эту цепь нумеруют с того конца, к которому ближе расположен *заместитель* (радикал) – атом или группа атомов, в нее не входящих. Если заместителей несколько, то поступают так, чтобы сумма цифр, указывающих их положение 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.

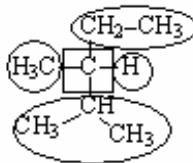


2,3,4-триметил-4-этилгексан,
но не ~~3,4,5-триметил-3-этилгексан~~

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)



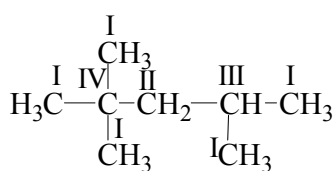
метилэтилизопропилметан
(2,3-диметилпентан)

Свою номенклатуру имеют и углеводородные заместители (радикалы). Одновалентные заместители в алканах называют *алкилами* и обозначают буквой R

Название	Формула заместителя	Название	Формула заместителя
Метил	CH ₃ —	Этил	CH ₃ —CH ₂ —
Метилен	CH ₂ =	Этилиден	CH ₃ —CH=
Метин	HC≡	Этилидин	CH ₃ —C≡
<i>n</i> -Пропил	CH ₃ —CH ₂ —CH ₂ —	<i>изо</i> -Бутил (первичный <i>изо</i> -бутил)	—CH ₂ —CH—CH ₃ CH ₃
Пропилиден	CH ₃ —CH ₂ —CH=	<i>втор</i> -Бутил	—CH—CH ₂ —CH ₃ CH ₃
<i>изо</i> -Пропил	(CH ₃) ₂ CH—	<i>трет</i> -Бутил	CH ₃ H ₃ C—C— CH ₃
<i>n</i> -Бутил	CH ₃ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —	<i>n</i> -Пентил	CH ₃ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —

или Alk. Их общая формула C_nH_{2n+1} . 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 $-CH_2-$). Трехвалентные заместители имеют суффикс *-илидин* (исключение — метин $CN\equiv$). 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 C-H 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	425
C _{перв.} -H		406
C _{втор.} -H		394
C _{трет.} -H		376

7. ИЗОМЕРИЯ АЛКАНОВ

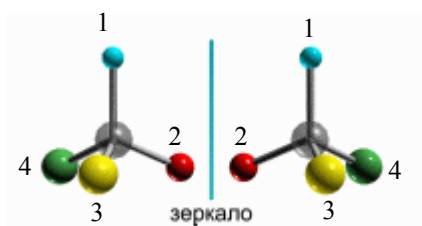
Основной тип изомерии алканов — *скелетная изомерия*, связанная с изменением строения углеродной цепи молекулы.

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 струк-

турные формулы не могут дать исчерпывающей информации о строении молекулы, поэтому применяются стереохимические (пространственные), или проекционные формулы.

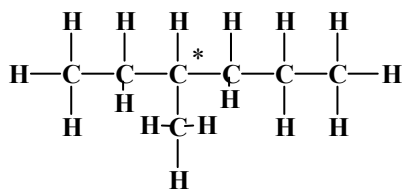
При наличии в молекуле атома углерода, связанного с четырьмя заместителями различного строения, возможен такой вид пространственной изомерии, когда два стереоизомера относятся друг к другу как предмет и его зеркальное изображение (подобно тому, как левая рука относится к правой). Этот тип изомерии, существующий 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*):

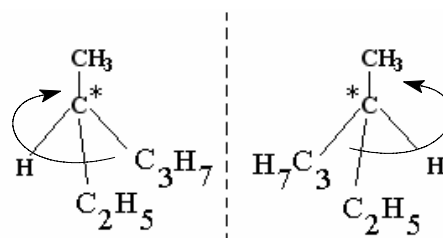


Представленные на рисунке шаростержневые модели наглядно показывают, что порядок связей в молекуле алкана в случае обоих стереоизомеров одинаков, но одна модель не может быть совмещена с другой, то

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



у атома C* все 4 заместителя разные

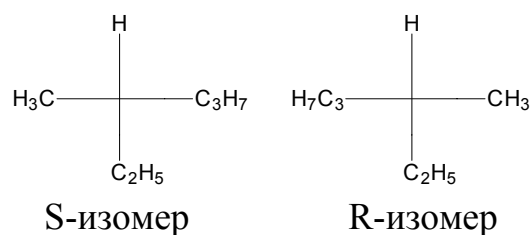


R

S

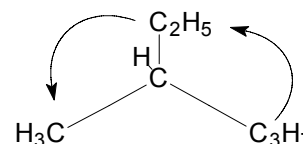
Для изображения различий в строении оптических изомеров используют более наглядные проекционные формулы Фишера.

Чтобы определить тип изомера (*право-вращающий R-* или *лево-вращающий S-*), нужно выделить в молекуле асимметрический атом и расположить группы,



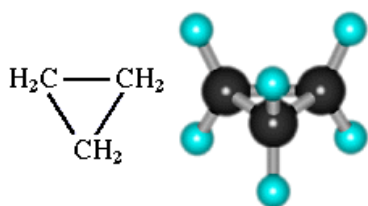
связанные с ним, по убыванию старшинства. В рассматриваемом случае самым младшим заместителем является атом водорода. Глаз наблюдателя располагается вдоль связи асимметрического атома углерода с самым младшим заместителем (атомом водорода). Группа C_2H_5- при этом поднимается над плоскостью проекции.

Из оставшихся трех групп выбираем самый старший заместитель (в данном случае, C_3H_7-). Вращение от него через следующий по старшинству заместитель (C_2H_5-) к самому младшему (CH_3-) проходит против часовой стрелки, то есть соединение представляет собой *S-изомер*. Если вращение от самого старшего заместителя к самому младшему наблюдатель, смотрящий вдоль связи C-H, производит по часовой стрелке, то представлен *R-изомер*.

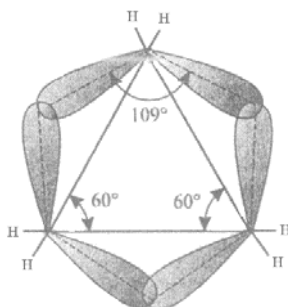


8. ЦИКЛОАЛКАНЫ

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



шаростержневая модель молекулы циклопропана



гомологического ряда – циклопропан C_3H_6 .

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

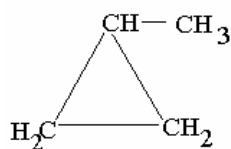
нов – циклопропан и циклобутан – имеют совершенно особое электронное строение. В циклопропане и циклобутане связи C-C неустойчивы в связи с напряжением химических связей в цикле. В циклопропане три C-атома расположены в вершинах равностороннего треугольника, который образован линиями, соединяю-

щими 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.

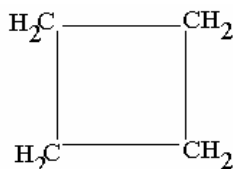
Длина простой одинарной связи С-С в циклопропане соответствует длине связи С-С в нециклических алканах и составляет 0.151 нм.

Номенклатура циклоалканов

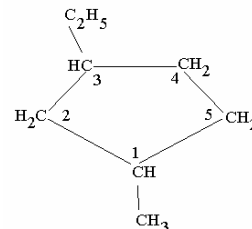
Названия простых циклоалканов по номенклатуре ИЮПАК образуются путем добавления приставки *цикло-* к названиям соответствующих алканов с тем же числом углеродных атомов. Заместители нумеруются в соответствии с их положением в цикле таким образом, чтобы сумма номеров была минимальной.



метилциклопропан

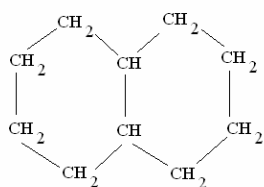


циклобутан

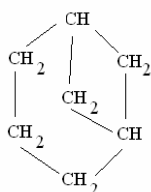


1-метил-3-этилциклопентан

Если в молекуле есть несколько сконденсированных циклических фрагментов, то систематические названия соединений этого типа образуются путем добавления приставки «*бицикло-*» к названию углеводорода

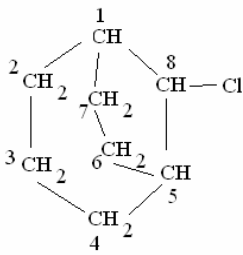


бицикло-[4,4,0]-декан
(декалин)

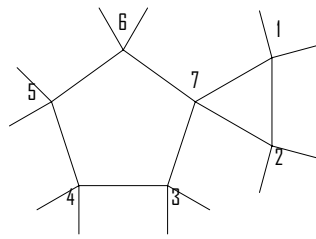


бицикло-[3,1,1]-гептан

с открытой цепью, имеющего такое же число углеродных атомов, какое содержат оба цикла. Размер каждого из колец указывается числом атомов углерода в каждой из трех цепей,



8-хлорбикло-[3,2,1]-
октан



спиро[2,4]гептан

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

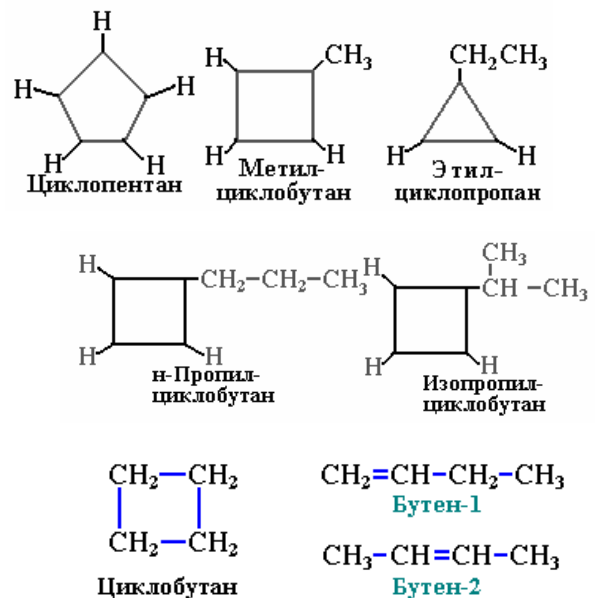
продолжается вдоль менее длинной цепи и, наконец, вдоль наиболее короткой линии.

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

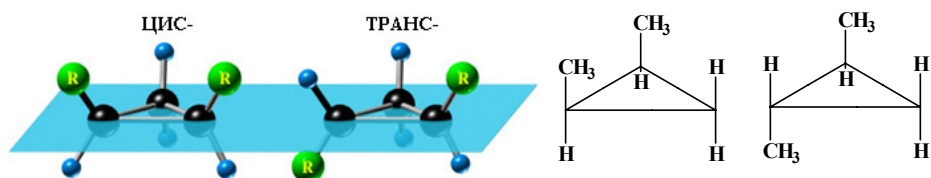
1. Структурная:

- Изомерия размера цикла
- Изомерия боковых цепей
- Межклассовая изомерия (бруттоформуле C_nH_{2n} соответствуют гомологические ряды циклоалканов и алкенов)



2. Пространственная:

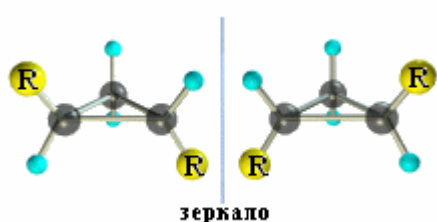
- Циклоалканам, имеющим плоскость симметрии, присущ особый тип изомерии – *цис-транс-изомерия* (геометрическая, или Z-E-изомерия).



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 оптических



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 C₃-C₄).

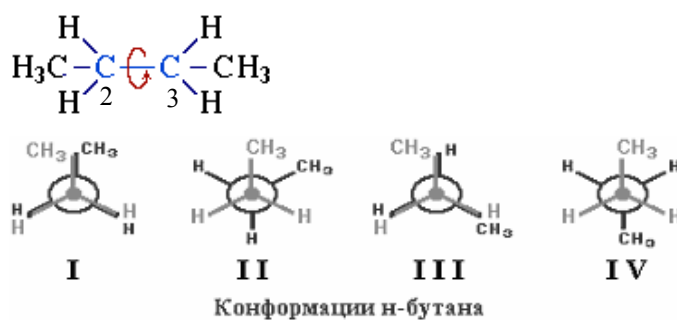
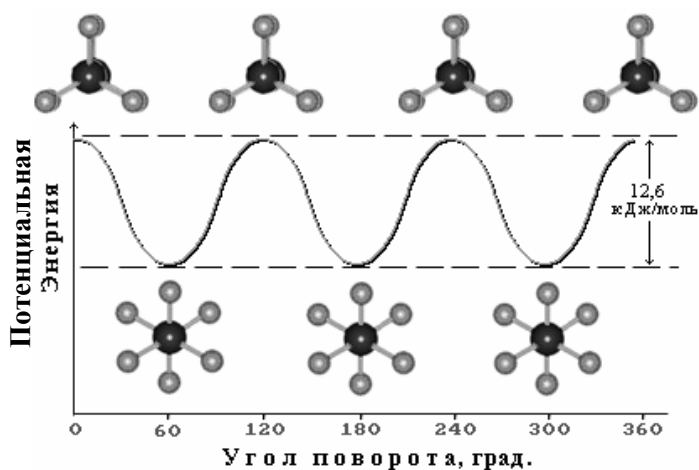
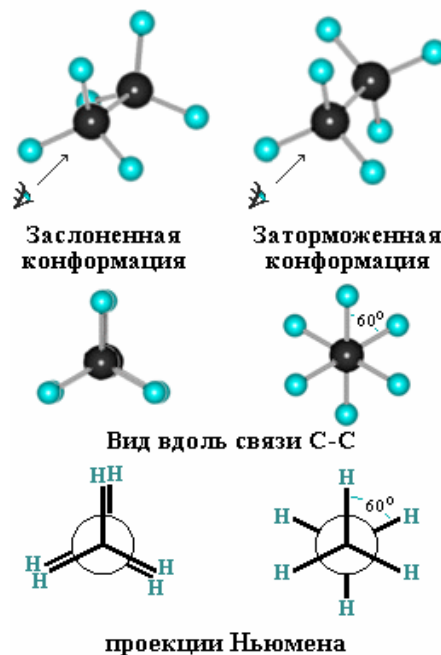
9. КОНФОРМАЦИИ НАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Как было показано выше, углы между связями С-С в алканах соответствуют тетраэдрическим: 109°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 СН₃. При вращении вокруг связи С-С мы будем наблюдать атомы водорода дальней группы СН₃ либо скрытыми (*заслоненными*) за атомами водорода ближней группы, либо выходящими из-за нее (*заторможенная конформация*). Конформации удобно изображать с помощью *проекций Ньюмена*.

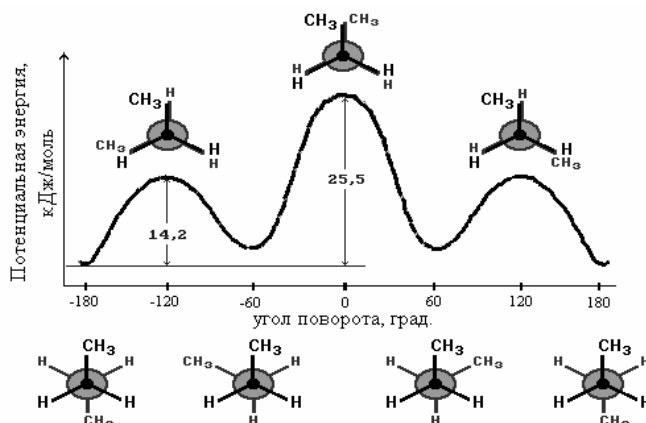
В случае *заторможенной конформации* два атома водорода, связанные с соседними атомами углерода в этане, находятся в наибольшем удалении друг от друга, межатомное отталкивание наименьшее, поэтому такие конформации наиболее стабильны. Переход из одной заторможенной конформации в другую осуществляется через барьер вращения. Кривая потенциальной энергии свободного вращения вокруг связи С-С в молекуле этана представлена на рисунке.



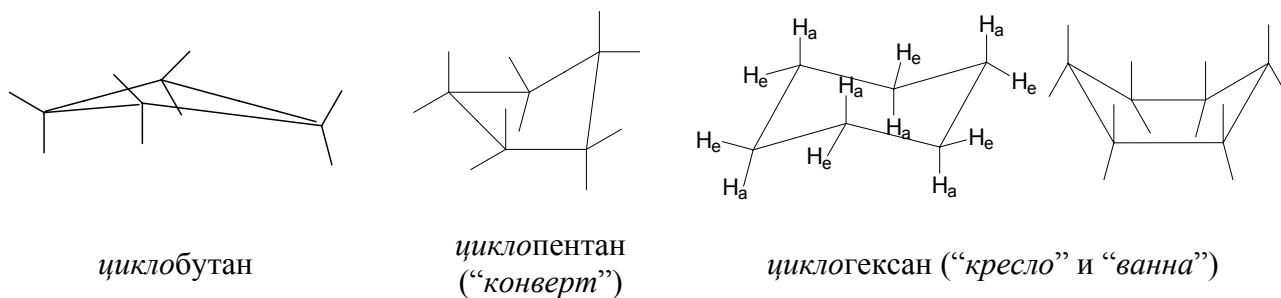
На рисунке представлена кривая потенциальной энергии свободного вращения вокруг связи С₂-С₃ в молекуле бутана.

При удлинении углеродной цепи кривая потенциальной энергии свободного вращения вокруг связей С-С в молекулах алканов усложняется. Например, конформационное вращение вокруг связи С₂-С₃ в бутане приводит уже к четырем конформерам.

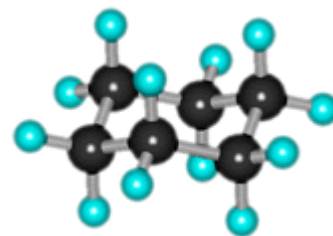
При этом структура IV является наиболее устойчивой (имеет наименьшую энергию), так как две объемные группы СН₃- расположены в наибольшем удалении друг от друга, отталкивание при этом минимально.



У циклоалканов существует особый тип конформационного вращения - конформации циклов:



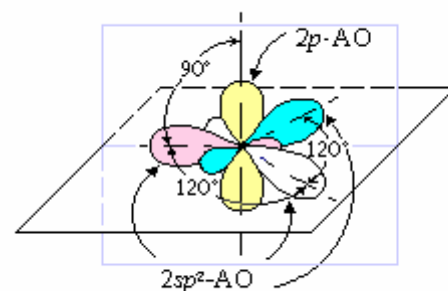
Все молекулы циклоалканов, кроме циклопропана, имеют неплоское строение, так как связи в них стремятся образовать угол, характерный для sp^3 -гибридного состояния. Для циклогексана наиболее характерными являются конформации «кресла» и «ванны», существует также «твист» (перекрученная) конформация. Наиболее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

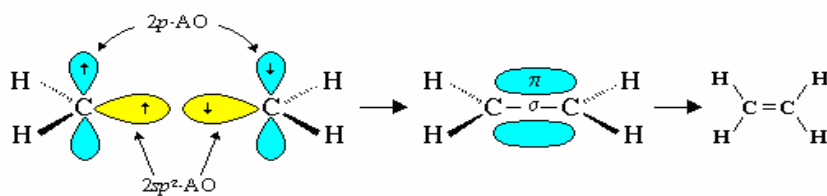
10. ГОМОЛОГИЧЕСКИЙ РЯД АЛКЕНОВ

Как было показано ранее, углерод в sp^3 -гибридизованном состоянии образует четыре эквивалентные σ -связи. В случае, когда одна из p -орбиталей C-атома не гибридизована 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.

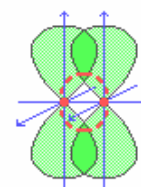


sp^2 -Гибридное состояние атома углерода реализуется, в частности, при образовании химической связи с другим атомом углерода в той же (sp^2) электронной конфигурации. При этом происходит перекрывание двух sp^2 -гибридизованных орбиталей с образованием σ -связи в плоскости xy и боковое перекрывание двух

Образование двойной связи C=C



π - связь



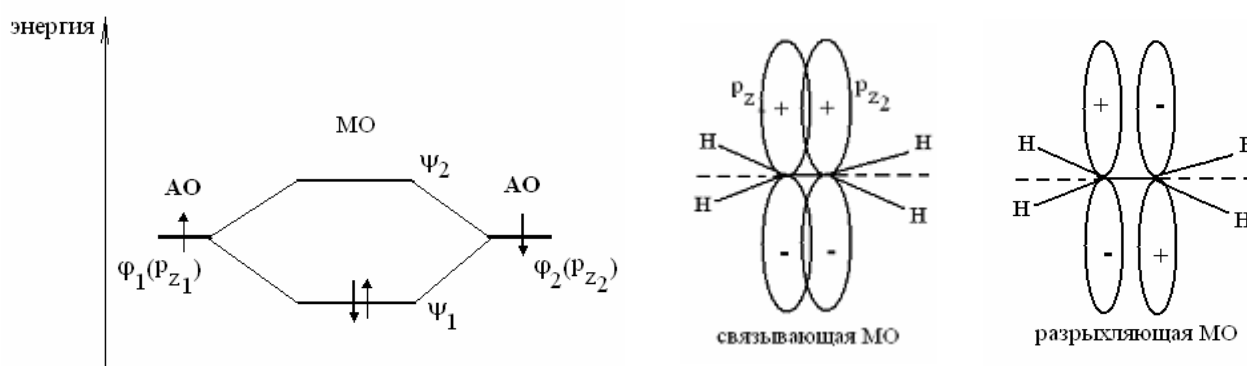
негибридных p_z орбиталей с образованием π -связи в плоскости xz .

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 обра-

зуется две молекулярные орбитали, причем оба электрона оказываются на связывающей МО.

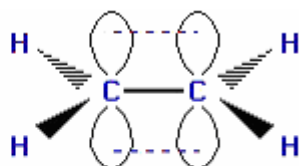
Пространственное строение молекул алкенов

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 .

Модели молекулы этилена:



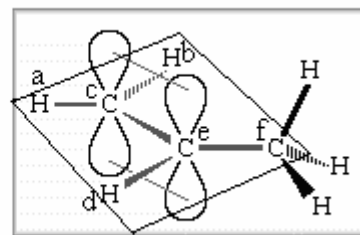
Масштабная модель (полусферическая)



Атомно-орбитальная модель

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).

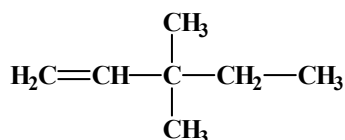
В молекуле пропилена (пропена) $CH_2=CH-CH_3$ в одной плоскости лежат шесть атомов (*a-f*): два sp^2 -гибридных атома углерода и четыре связанных с ними атома (три H и атом углерода группы CH_3). Вне этой плоскости находятся водороды в группе CH_3 , имеющей тетраэдрическое строение, так как этот атом углерода sp^3 -гибридизован. Аналогичное строение двойных связей имеют другие алкены.



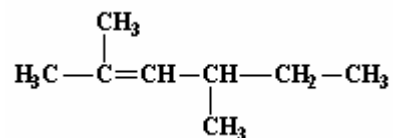
Номенклатура гомологического ряда алкенов

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

По *систематической номенклатуре* названия этиленовых углеводородов производят заменой суффикса *-ан* в соответствующих алканах на суффикс *-ен* (алкан — алкен: этан — этен, пропан — пропен и т.д.). Выбор главной, то есть самой длинной цепи должен производиться таким образом, чтобы в ее состав обязательно входила двойная связь. Нумерацию цепи начинают с того конца, к которому ближе расположена эта связь. Положение двойной связи отмечают цифрой.

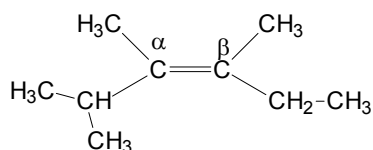


3,3-диметилпентен-1



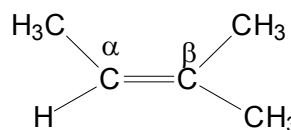
2,4-диметилгексен-2

По *рациональной* номенклатуре все алкены называют как производные первого члена гомологического ряда – этилена (принцип аналогичен рациональной номенклатуре алканов), а атомы при двойной связи обозначают как α - и β . В молекуле этилена на простые заместители (радикалы) могут быть замещены четыре атома водорода:



α,β -диметил- α -изопропил- β -этилэтилен

(2,3,4-триметилгексен-3)



триметилэтилен

(2-метилбутен-2)

Изомерия алкенов

1. Структурная:

- Изомерия углеродного скелета;
- Изомерия положения двойной связи

например, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ и $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$;

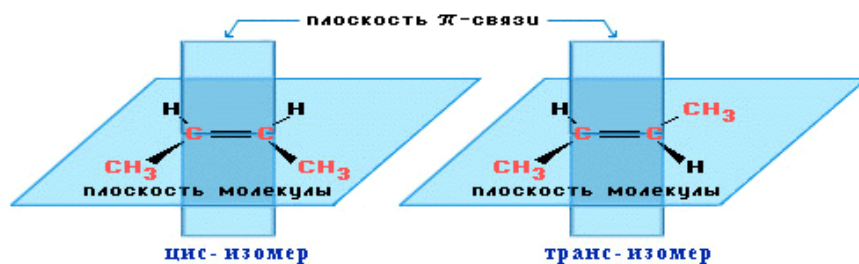
1-бутен

2-бутен

- Межклассовая изомерия с циклоалканами;

2. Пространственная:

• геометрическая изомерия (*цис-транс*-изомерия). Аналогично циклоалканам, в алкенах есть плоскость симметрии. Она проходит через два атома, связанных двойной связью.



званных двойной связью.

Например, бутен-2 может иметь два пространственных изомера.

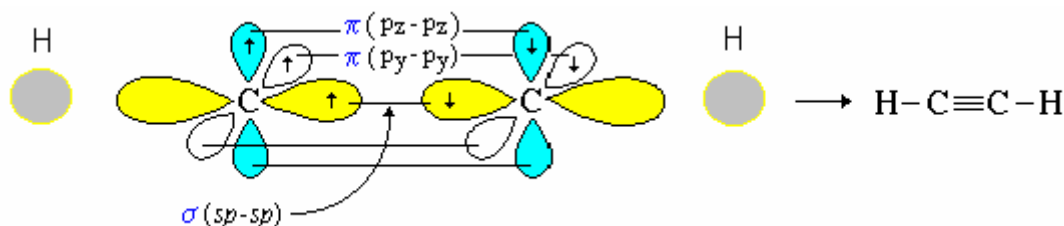
Если два заместителя находятся по одну сторону линии, проходящей через двойную связь, то такой изомер называют *цис-изомером*, если они находятся по разные стороны от этой

воображаемой линии – то *транс*-изомером. *Транс*-изомеры устойчивее *цис*-изомеров за счет бóльшей 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.

11. 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 *ацетилена* – 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).

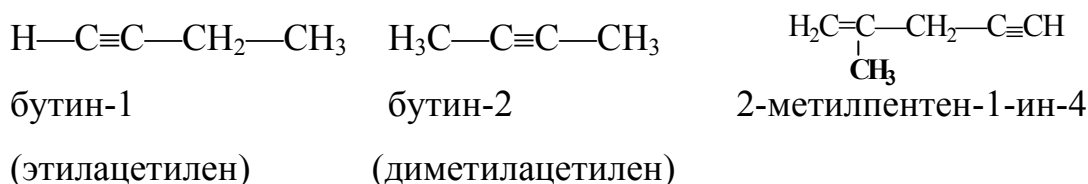


Энергия разрыва тройной связи составляет 812 кДж/моль, ее длина меньше, чем двойной и одинарной (0.121 нм); длина связи C-H в ацетилене 0.106 нм.

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.

12. 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 $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ (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.

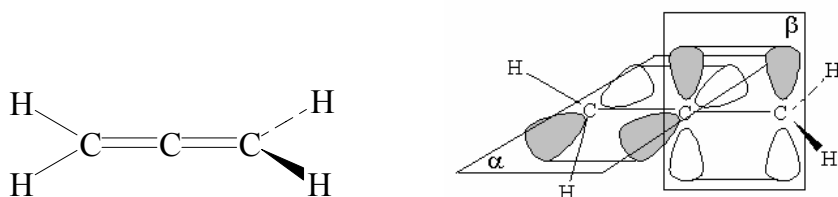
Классификация диенов

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

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.

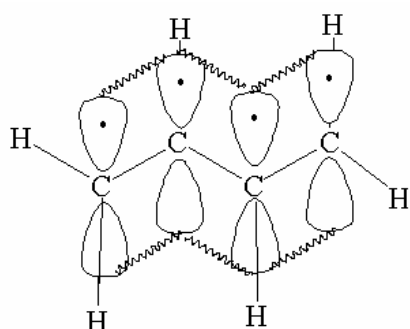
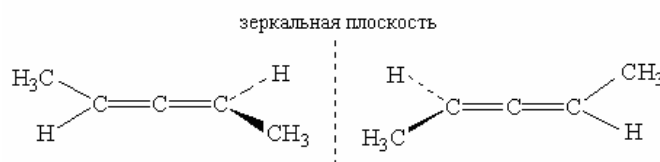
2. *Кумулированные* алкадиены – молекулы с соседним расположением двойных связей и линейным участком $\text{>C}^1=\text{C}^2=\text{C}^3\text{<}$ из трех атомов углерода. Атомы углерода 1-2 и 2-3 соединены σ -связями. В молекуле также есть две π -связи, расположенные в пространстве под углом 90° друг 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* $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$. Четыре атома водорода молекулы аллена находятся не в одной плоскости, а попарно в двух взаимно перпендикулярных плоскостях α - и β .



Длина двойной связи $\text{C}=\text{C}$ в аллене 0.131 нм.

Для кумулированных алкадиенов возможна оптическая *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

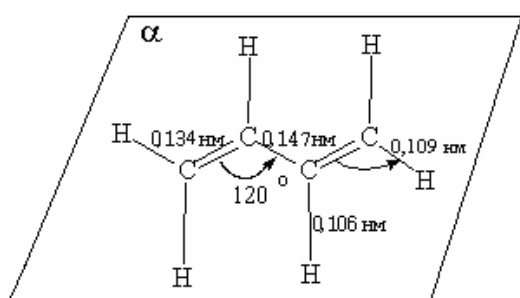
между собой с образованием единой молекулярной орбитали с симметричным распределением π -электронной плотности. Так возникает *сопряжение*, приводящее к снижению общей энергии молекулы.

Экспериментальное значение теплоты образования молекул 1,3-алкадиенов больше на 13-16 кДж/моль, чем сумма термохимических 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 С-С 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 С-С, 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



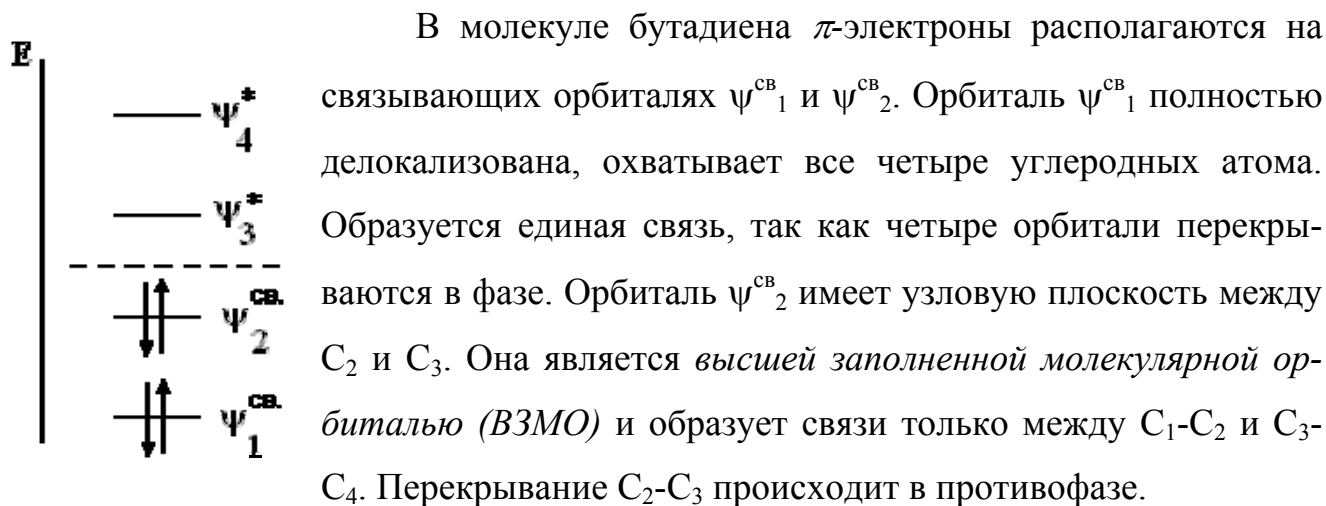
укорачивается.

Для сопряженных алкадиенов характерны все виды изомерии алкенов.

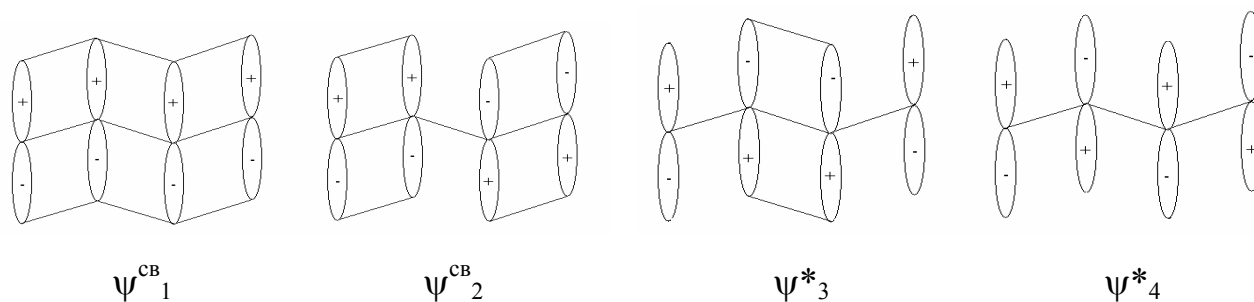
Существует также особый класс углеводородов – полиены, в молекулах которых имеется несколько двойных связей.

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

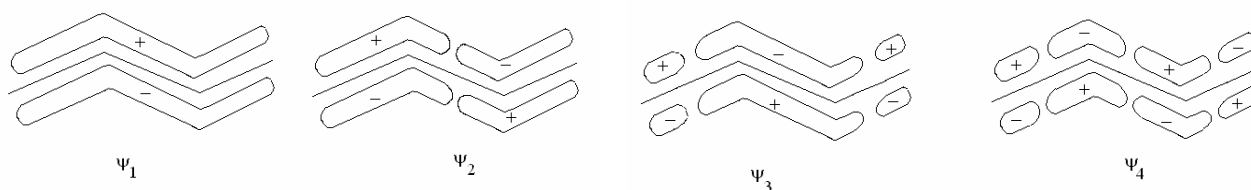
Сопряженная система молекулы образована четырьмя π -электронами (по одному от каждого атома углерода). Из четырех атомных орбиталей их линейной комбинацией получаются четыре молекулярных орбитали – две связывающие (ψ_{1}^{cb} и ψ_{2}^{cb}) и две разрыхляющие (ψ_{3}^{*} и ψ_{4}^{*}).



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:



13. 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)

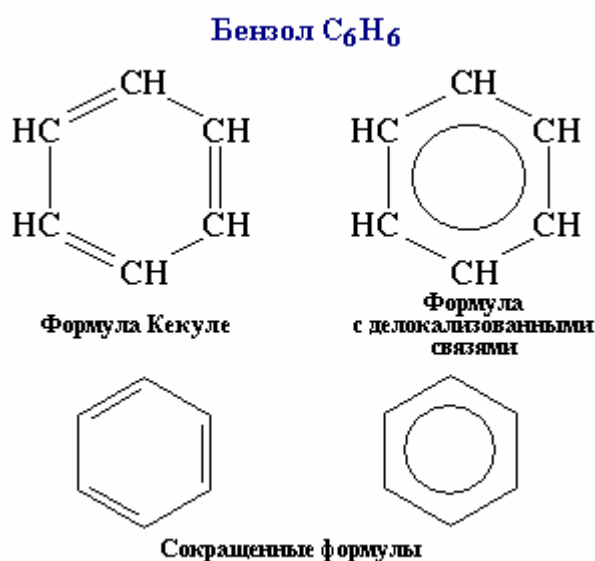
Повышенной термодинамической стабильностью могут обладать только такие плоские циклические соединения, которые содержат в замкнутой системе сопряжения $N = 4n + 2$ π -электронов (где n – целое число). Таким образом объясняется повышенная устойчивость соединений, содержащих сопряженные системы из 6 (бензол), 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 вышперечисленных, существуют и другие критерии ароматичности (например, магнитный), применяющиеся к сложным ароматическим системам.

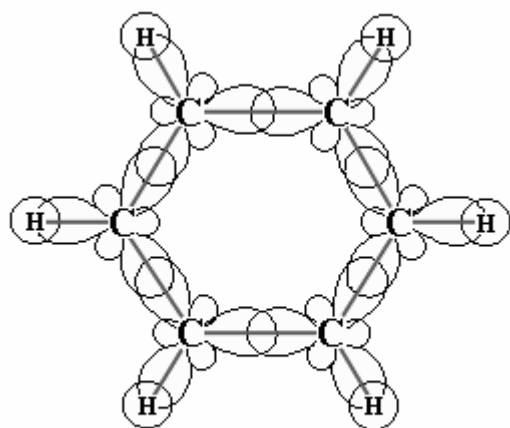
Общая *брутто*-формула гомологического ряда аренов C_nH_{2n-6} .



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 обла-

ко. 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 гибридованы, 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. Ка-



строение σ -связей в молекуле бензола

ждая p -орбиталь занята одним π -электроном и перекрываясь с p_z -орбиталями соседних sp^2 -гибридных атомов углерода, образует, как и 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. При гидрировании циклогексена до циклогексана выделяется 119.5 кДж/моль энергии:

π -Электронное облако в молекуле бензола

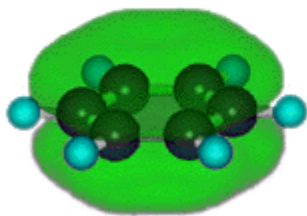
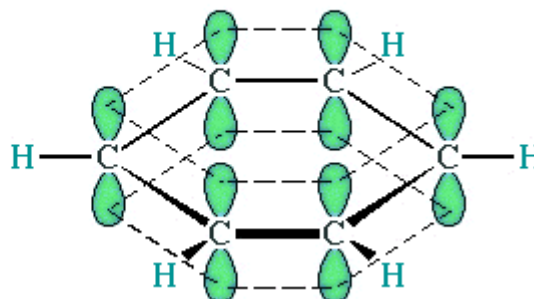
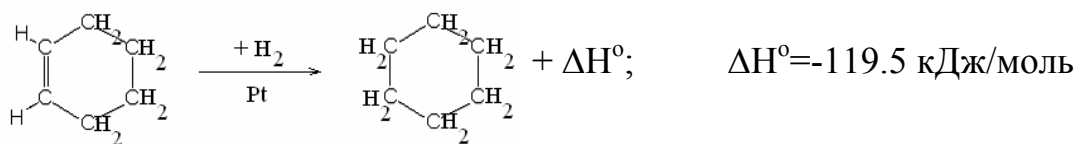
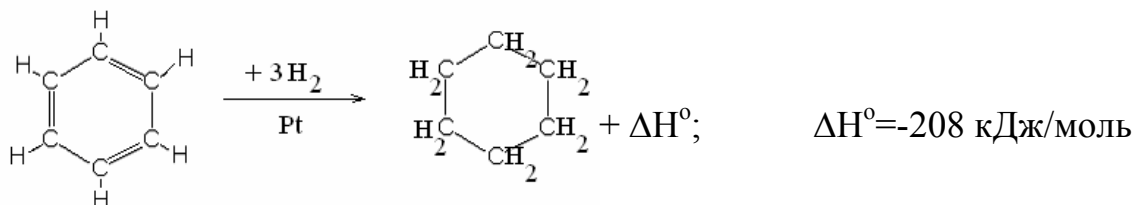


Схема делокализации π -электронов





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:

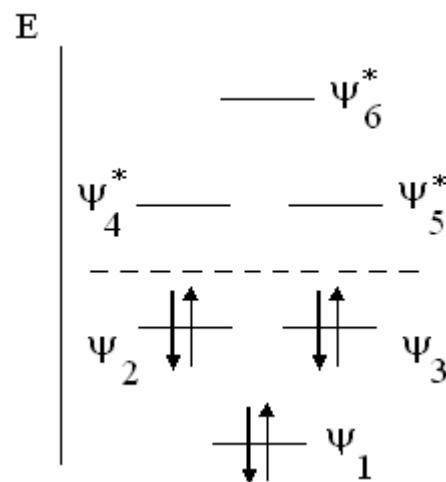


Таким образом, бензол стабильнее гипотетического 1,3,5-циклогексатриена на $(358 - 208) = 150$ кДж/моль. Эта величина называется *энергией делокализации π -электронов* в ароматической молекуле бензола.

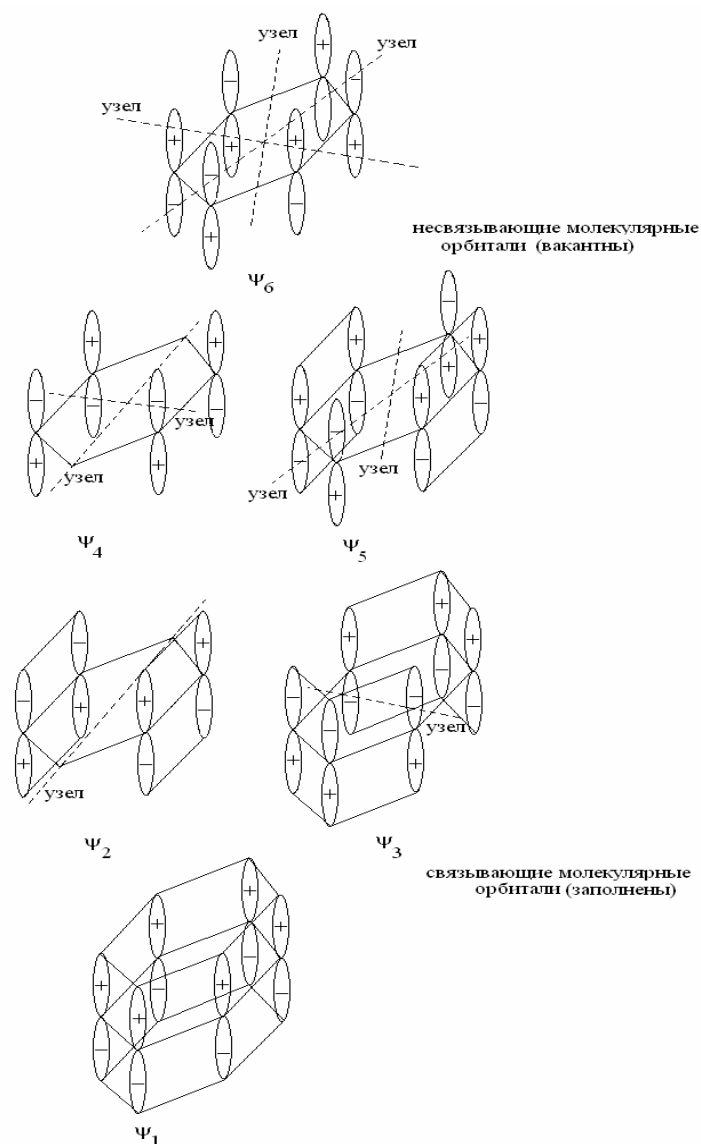
14. МОЛЕКУЛА БЕНЗОЛА В МЕТОДЕ МО

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.

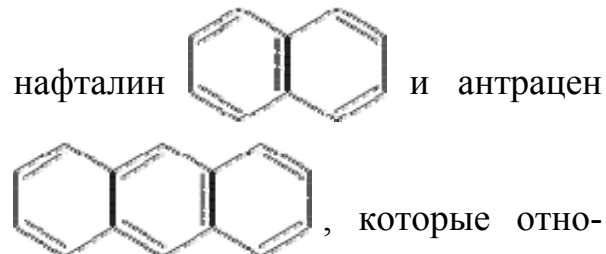
Кроме орбитали ψ_1 , которая охватывает все шесть атомов углерода в бензоле и не имеет узловой плоскости, в молекуле имеются две заполненные молекулярные орбитали с одинаковой энергией (*вырожденные*) ψ_2 и ψ_3 . Они имеют по одной узловой плоскости и различаются по симметрии. Орбитали $\psi_1 - \psi_3$ заполнены электронными парами (*связывающие*). Орбитали ψ_4 и ψ_5 – *разрыхляющие*, у них – по две узловые плоскости. Так же как и орбиталь ψ_6 они вакантны. Орбиталь ψ_6 – самая высокая по энергии, она имеет три узловые плоскости.

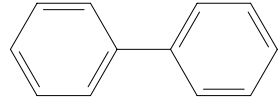


Поскольку все атомы углерода в молекуле бензола находятся в sp^2 -гибридном состоянии, углы между связями в бензоле 120° . Длина полуторной ароматической π -связи $C \equiv C$ составляет 0.140 нм. Длина $C-H$ связи 0.108 нм совпадает с длиной $C-H$ связи в этилене, что является косвенным подтверждением sp^2 -гибридного состояния атомов углерода в бензоле.



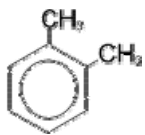
Примерами ароматических π -систем с 10 и 14 π -электронами являются представители многоядерных ароматических соединений:



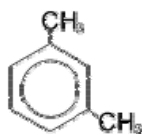
сятся к ароматическим углеводородам с конденсированными кольцами. Кроме того, существуют би- и полициклические арены с неконденсированными кольцами, простейшим представителем которых является дифенил 

15. 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)



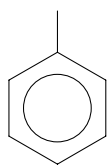
пара-ксилол
(1,4-диметилбензол)

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.

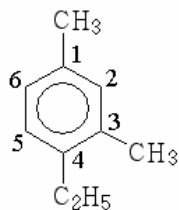
3. Гомологи бензола не проявляют способность к *цис-транс*-изомерии, оптическая изомерия обусловлена наличием заместителей с хиральными центрами.

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, указывающая



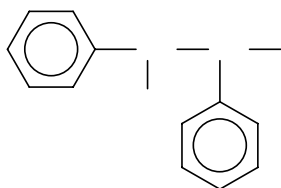
метилбензол (тривиальное название – *толуол*)



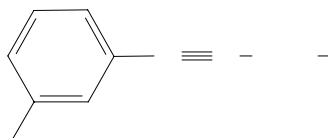
1,3-диметил-4-этилбензол

положение заместителей, должна быть наименьшей из всех возможных вариантов нумерации положений бензольного кольца.

При наличии в бензольном кольце сложного заместителя, его называют по правилам номенклатуры ИЮПАК, считая ароматические остатки заместителями,



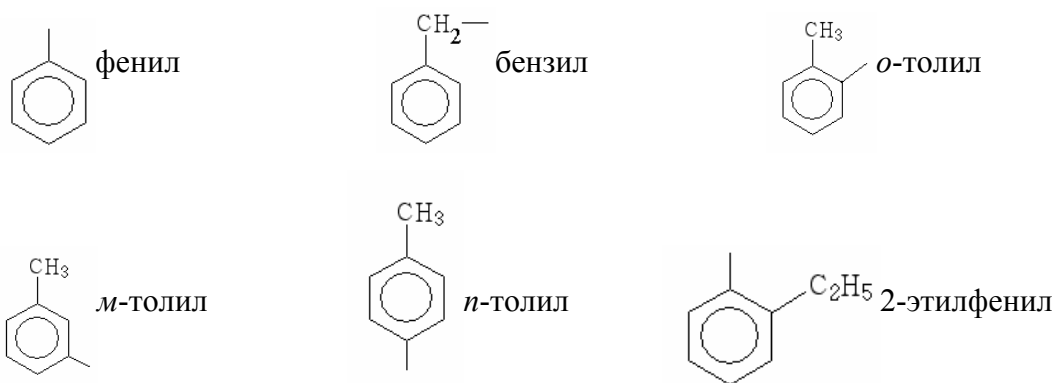
2,3-дифенилбутан



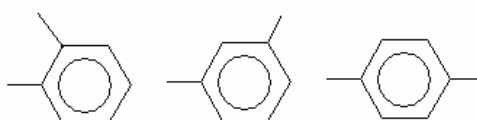
1-(*м*-толил)-1-бутин

которые имеют соответствующие названия.

Названия арильных заместителей образуют с помощью суффикса *-ил*:



Двухвалентные остатки называют добавлением суффикса *-илен*, например, *о-фенилен*, *м-фенилен* и *п-фенилен*.



Пояснения по выполнению контрольной работы

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, отмечают типы атомов углерода (только для атомов углерода в sp^3 -гибридном состоянии!).

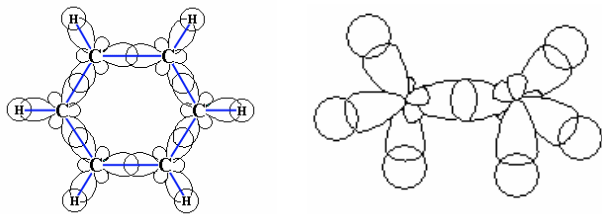
2. Указать гомологический ряд, *брутто*-формулу, общую *брутто*-формулу, первый член гомологического ряда, к которому относится соединение, отмеченное в задании *. Указать другие гомологические ряды (с такой же *брутто*-формулой, как у соединения, отмеченного в задании *).

3. Выделить, записать и назвать заместители – фрагменты молекулы соединения, отмеченного в задании * (см. стр. 15).

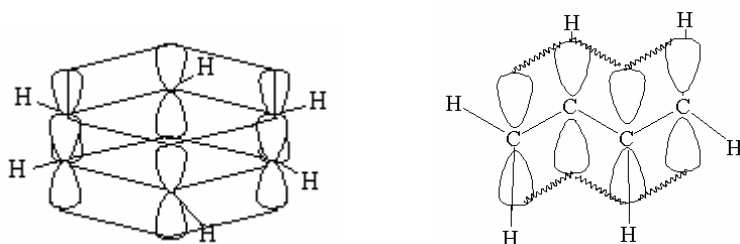
4. Записать изомеры соединения, отмеченного в задании *. 3 изомера из того же гомологического ряда, по 3 – из других гомологических рядов, названных в задании 2. Все записанные соединения необходимо назвать по номенклатуре ИЮПАК.

5. Записать полную структурную формулу, отметить на ней гибридное состояние всех атомов углерода, величины углов между связями в молекуле. Изо-

образить схему перекрывания атомных орбиталей при образовании σ -связей, например, для молекул бензола и этана можно представить следующие рисунки:



6. Изобразить аналогичную схему перекрывания атомных орбиталей при образовании π -связей, например для молекул бензола и 1,3-бутадиена:

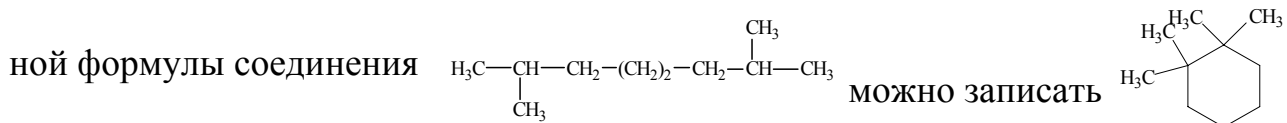


Выделить систему сопряжения, ароматическую π -систему.

7. Запишите для соединения, отмеченного в задании *, *цис*- и *транс*- изомеры и оптические изомеры (если это возможно). Если это соединение не может проявлять *цис-транс*- и оптическую изомерию, выберите один из его структурных изомеров, записанных Вами в пункте 4 и проделайте это задание с ним.

8. Запишите молекулу алкана, которая имеет тот же углеродный скелет, что и молекула отмеченного в задании * соединения. Выделите одну из σ -связей, вокруг которой возможно вращение атомных групп относительно друг друга. Изобразите проекционные формулы Ньюмена заслоненной, заторможенной и скошенной конформации этого алкана. Расположите конформации в ряд по уменьшению их потенциальной энергии.

9. На основе углеродного скелета соединения, отмеченного в задании *, запишите структурную формулу алкилциклогексана, содержащего такое же число углеродных атомов, как и исходный углеводород. Например, на основе структур-



Изобразите проекционные формулы конформаций "кресло" и "ванна" с указанием положения аксиальных и экваториальных атомов водорода.

ЧАСТЬ II. СВОЙСТВА УГЛЕВОДОРОДОВ

1. АЛКАНЫ И ЦИКЛОАЛКАНЫ

Физические свойства алканов

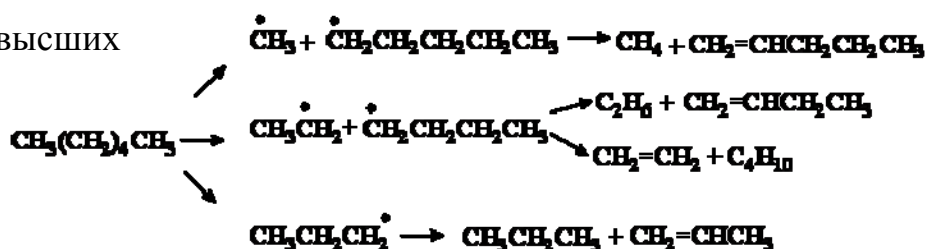
Алканы – бесцветные вещества со слабым запахом. При нормальных условиях алканы с длиной углеродной цепи до C_5 – газообразные вещества, высшие алканы (C_5 - C_{15}) – жидкости, а при $C > 16$ – твердые вещества. Соединения намного легче воды, плотности всех алканов (как и других углеводородов) меньше 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

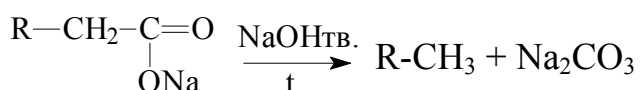
I. Реакции с укорочением углеродной цепи

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

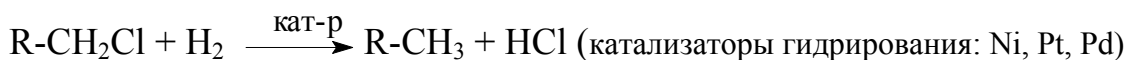


2. Декарбоксилирование солей карбоновых кислот

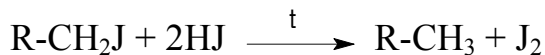


II. Реакции с сохранением длины углеродной цепи

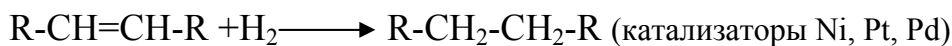
1. Восстановление галогенпроизводных



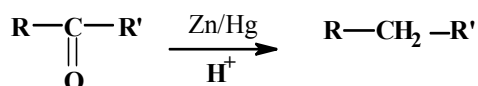
Восстановление йодпроизводных



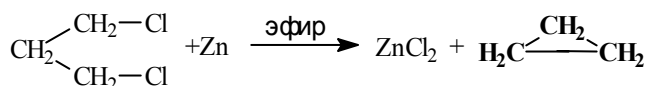
2. Гидрирование алкенов (алкинов)



3. Восстановление альдегидов и кетонов



4. Получение циклоалканов (малых неустойчивых циклов)

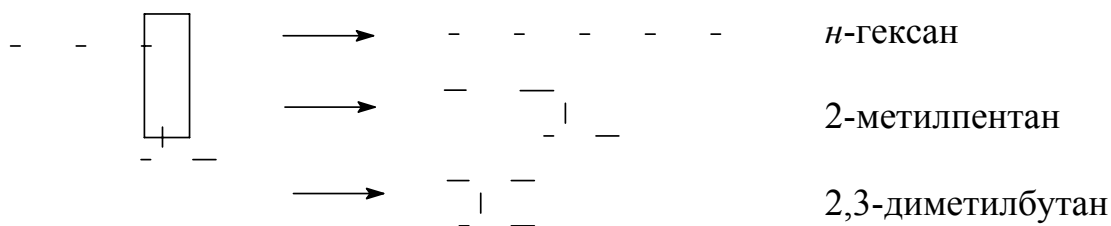


III. Реакции с удлинением углеродной цепи

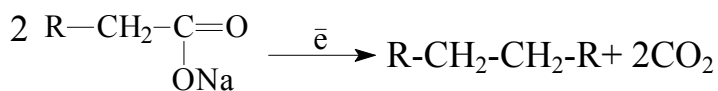
1. Синтез алканов по реакции Вюрца



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



2. Электролиз солей карбоновых кислот (синтез Кольбе)

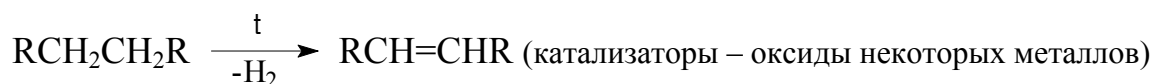


Химические свойства алканов

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:

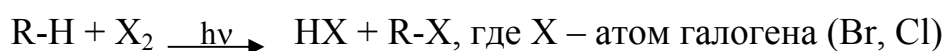


Приводят к образованию непредельных углеводородов.

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.

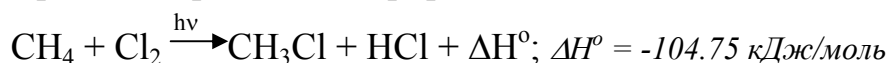


Рассмотрим механизм этой реакции.

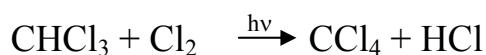
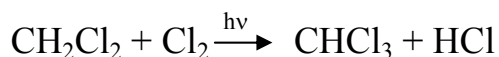
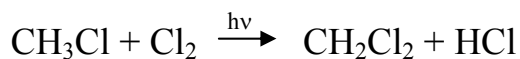
Механизм химической реакции – это совокупность всех элементарных актов (взаимодействий) в реакции, маршрут ее протекания от исходных веществ к продуктам реакции с указанием *реакционных центров*. Понимание механизма реакции позволяет воздействовать на процесс, получая продукты с наибольшим выходом.

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

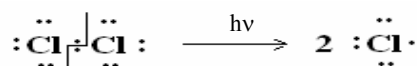
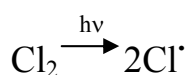
Уравнение реакции хлорирования метана:



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

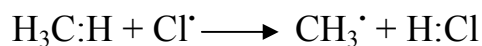


1. Первая стадия механизма реакции хлорирования – генерация активной частицы (*инициирование цепи*).



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

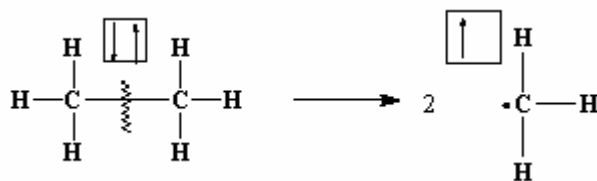
2. На второй стадии происходит отрыв атома Н от молекулы углеводорода (*зарождение цепи*) и образуется свободный радикал $\text{CH}_3\cdot$:



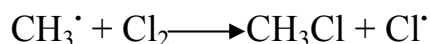
Свободный радикал – это частица, имеющая неспаренный электрон. Свободные радикалы образуются в процессах

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*.

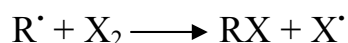
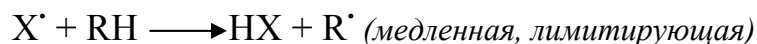


3. Стадия *роста цепи*

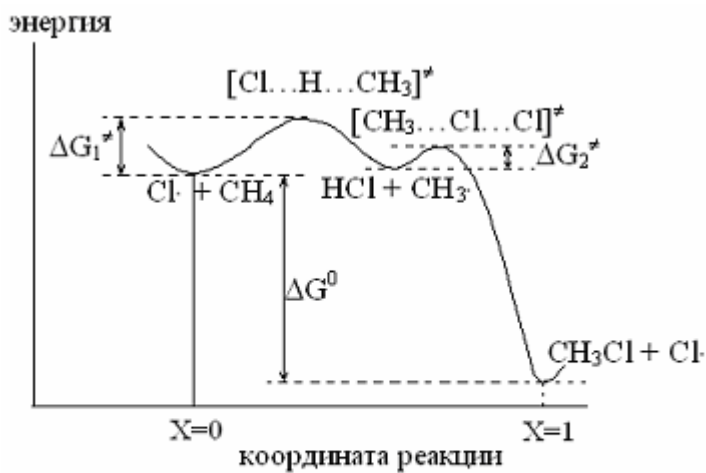


Выделившийся радикал хлора вновь вступает в реакцию с CH_4 , и вторая-третья стадии циклично повторяются (*цепная реакция*). Цепь обрывается, если выделившийся свободный радикал реагирует с другим свободным радикалом (*обрыв цепи*), например, $\text{Cl}\cdot + \text{Cl}\cdot \rightarrow \text{Cl}_2$, $\text{CH}_3\cdot + \text{Cl}\cdot \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl}$ или $\text{CH}_3\cdot + \text{CH}_3\cdot \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$

Общий стехиометрический механизм этой реакции:



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 пер-



Энергетическая диаграмма свободнорадикального хлорирования метана

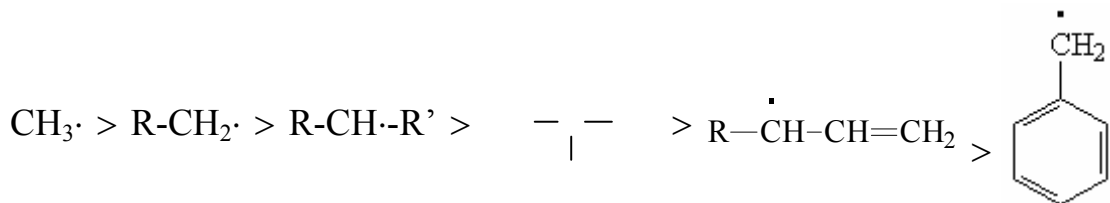
вую очередь будет замещаться атом Н при третичном атоме углерода, затем – при вторичном. Скорость замещения атома Н при первичном атоме углерода ниже всего.

Это объясняется:

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

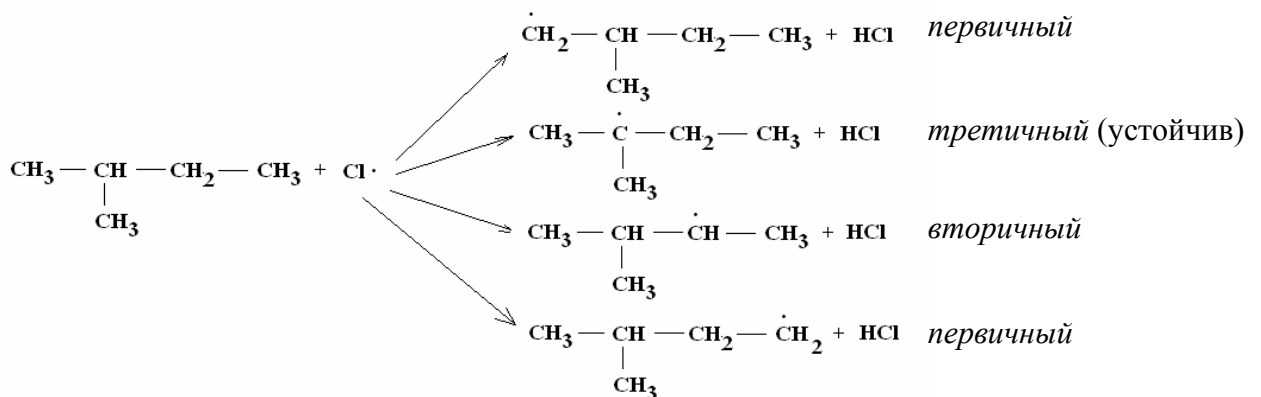
со вторичными и первичными. Если в ходе реакции возможно образование нескольких свободных радикалов, то образуется наиболее устойчивый.

Ряд устойчивости радикалов:



первичный > вторичный > третичный > аллильный > бензильный

Например, лимитирующая стадия реакции хлорирования 2-метилбутана преимущественно протекает через образование более устойчивого третичного радикала.

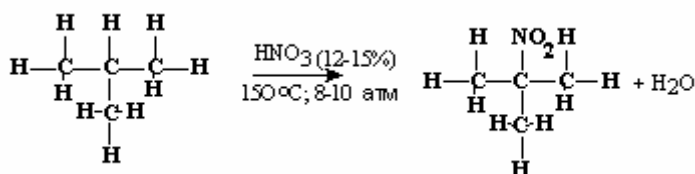


В нем у неспаренного электрона есть возможность делокализации (распределения) по трем соседним σ -связям С-С, что приводит к снижению энергии системы.

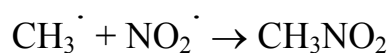
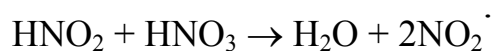
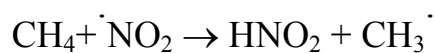
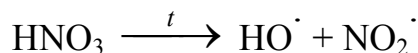
Соотношение скоростей хлорирования при 200°С 5.1:3.9:1 (*третичный: вторичный: первичный* атомы углерода). Соотношение скоростей фторирования не зависит от типа С-Н связи. Для бромирования имеется соотношение 1600:95:1, то есть реакция более *селективна* в отношении типа атома углерода.

б. Нитрование

Нитрование алканов под действием разбавленной (10-20%) азотной кислоты HNO₃ при температуре порядка 150°С и давлении впервые было выполнено М.И. Коноваловым в 1888г. Образование свободных радикалов в реакции происходит в ходе гомолитической диссоциации HNO₃.



Механизм реакции нитрования метана:

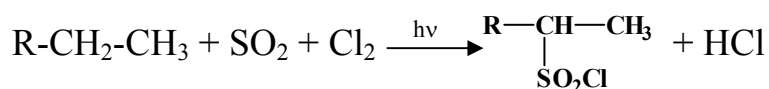


Так как концентрация стабильного в этих условиях радикала NO₂[·] достаточно высока, он быстро реагирует с метильным радикалом, что обеспечивает предельно низкую концентрацию CH₃[·] и исключает развитие побочных радикальных цепей. В настоящее время в качестве нитрующего агента используют двуокись азота при 450°С.

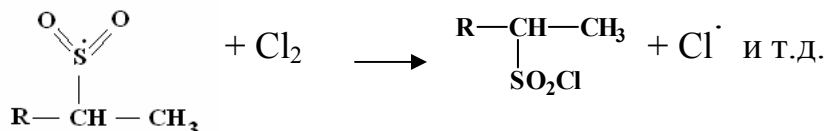
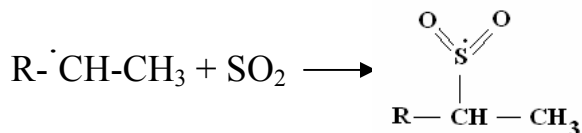
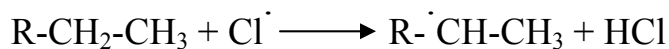
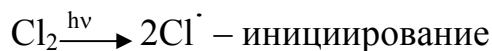
в. Сульфохлорирование и сульфоокисление

Сульфохлорирование:

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

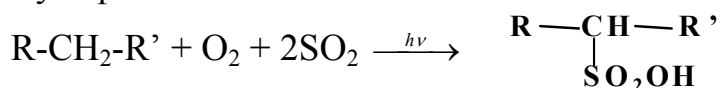


Реакция протекает по цепному радикальному механизму:



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. С большей вероятностью реакция замещения в случае сульфохлорирования и сульфоокисления идет по вторичному атому углерода, а не по третичному. Большие размеры групп $-\text{SO}_2\text{Cl}$ и $-\text{SO}_2\text{OH}$ создают стерические помехи, препятствующие взаимодействию их с третичным атомом углерода, имеющим несколько объемных заместителей. По первичному же атому углерода реакция не идет из-за низкой устойчивости образующегося радикала.

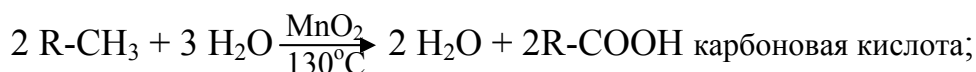
Сульфоокисление:



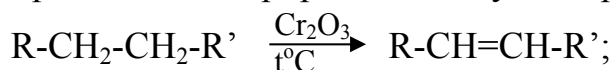
3. Другие реакции алканов:

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

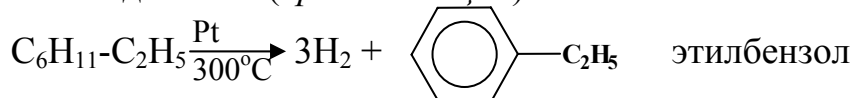
- в присутствии катализаторов происходит окисление C-H связей:



- реакции дегидрирования ведут к образованию непредельных соединений:



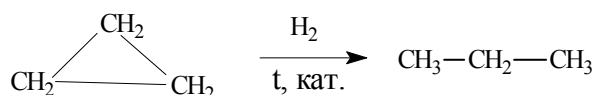
- дегидрогенизация производных циклогексана ведет к образованию ароматических соединений (*ароматизация*):



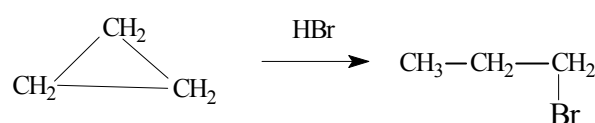
Химические свойства циклоалканов

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:

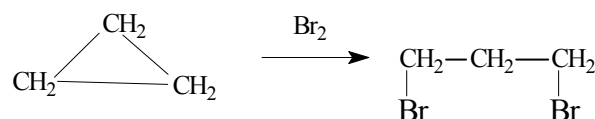
1. Гидрирование



2. Присоединение галогеноводорода



3. Присоединение галогенов



Пояснения по выполнению контрольной работы:

Для выполнения заданий 10-14 из списка предложенных углеводородов нужно выбрать алкан.

10. 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.

11. 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.

12. 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 мо-

лекуле 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.

13. Записать несколько возможных способов разрыва связей С-С при термическом крекинге и продукты, образующиеся из записанных свободных радикалов.

14. Записать реакции нитрования, сульфирования и сульфоокисления предложенного алкана. В этом задании нужно записывать не все возможные продукты реакций, а только один, основной продукт.

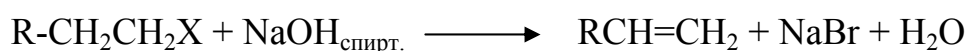
2. АЛКЕНЫ

Физические свойства алкенов. Первые представители ряда алкенов С₂-С₄ – газы, последующие – бесцветные жидкости или кристаллические вещества. Плотность алкенов выше по сравнению с алканами с тем же числом атомов углерода.

Получение алкенов и алкадиенов

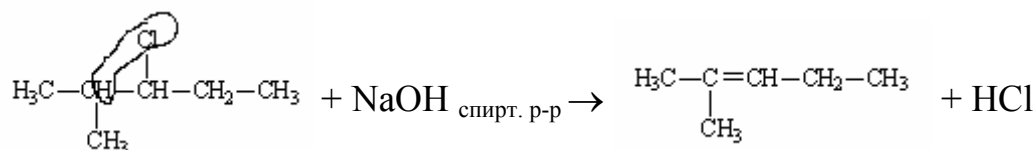
Заключается во введении в алкан, соответственно, одной или двух π-связей.

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 С-Н уменьшается в ряду

углеводородных остатков: $\text{CH}_3 > \text{первичный} > \text{вторичный} > \text{третичный}$.

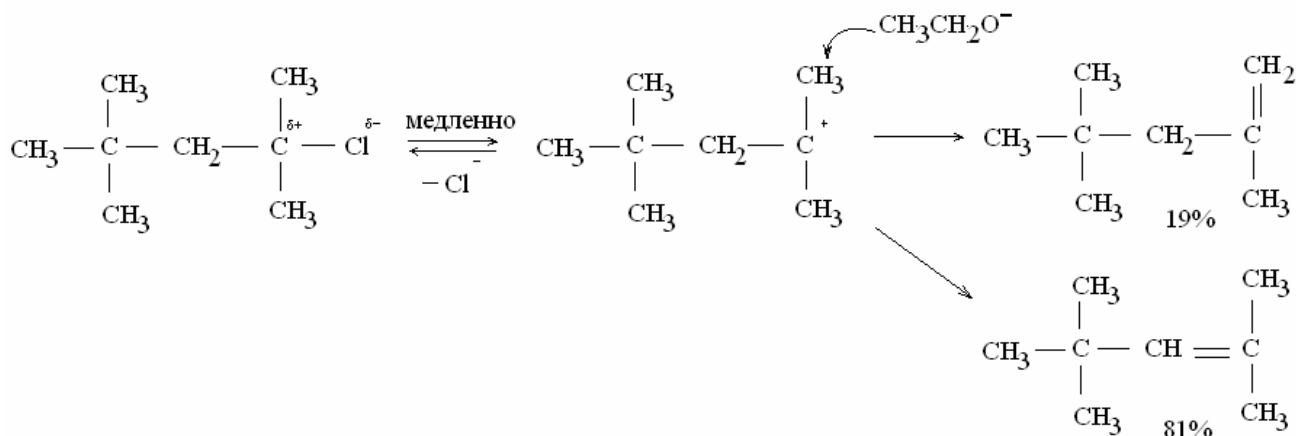
Механизм β -элиминирования (нуклеофильного отщепления E_N)

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 .

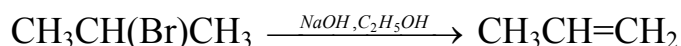
1) Мономолекулярное β -элиминирование E_N1

Скорость реакции определяется медленной стадией ионизации галогенопроизводного, а затем следует быстрый распад карбокатиона на алкен и протон, который связывается нуклеофильным реагентом:

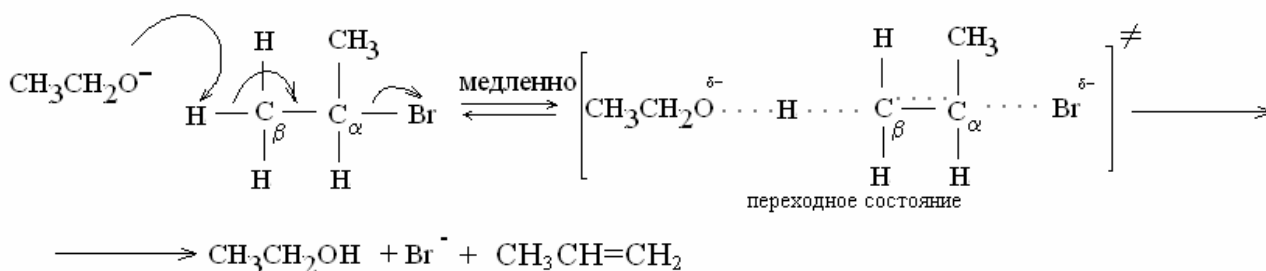


В *переходном состоянии* реакции, которое образуется в ходе самой медленной (*лимитирующей*) стадии, участвует только одна частица – *карбокатион*, что показано в обозначении механизма цифрой 1. Скорость реакции не зависит от концентрации спиртового раствора щелочи ($\text{ROH} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{RO}^- + \text{H}_2\text{O}$), а определяется только концентрацией галогенопроизводного.

2) *Бимолекулярное β -элиминирование E_N2* на примере реакции *изо-пропил-бромид* со спиртовым раствором щелочи.

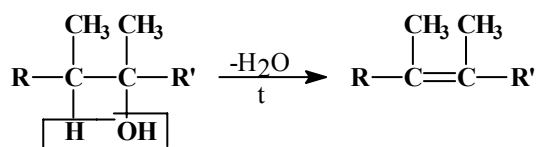


Механизм реакции:



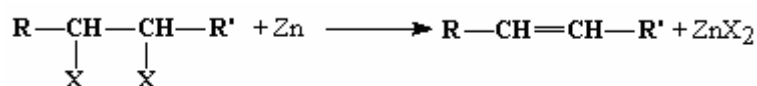
Связь O-H и π -связь $\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta$ в переходном состоянии частично образовались, а связи H-C_β и $\text{C}_\alpha\text{-Br}$ частично разорвались. Такой процесс называется согласованным элиминированием, так как и разрыв, и образование связей происходит одновременно. В отличие от механизма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

2. Получение алкенов дегидратацией спиртов

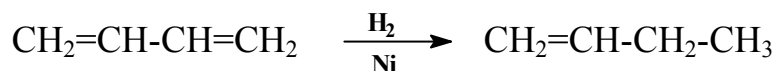


Происходит при нагревании в присутствии водоотнимающих средств (H_2SO_4 , безводные ZnCl_2 , Al_2O_3). Отщепление молекулы воды происходит по *правилу Зайцева*, то есть водород α -СН спиртовой группировки легче всего уходит от третичного атома углерода, затем от вторичного, и труднее всего от первичного.

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



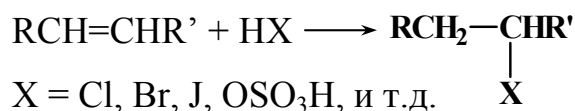
Этим способом можно селективно получать *цис*- и *транс*- изомеры алкенов.

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.

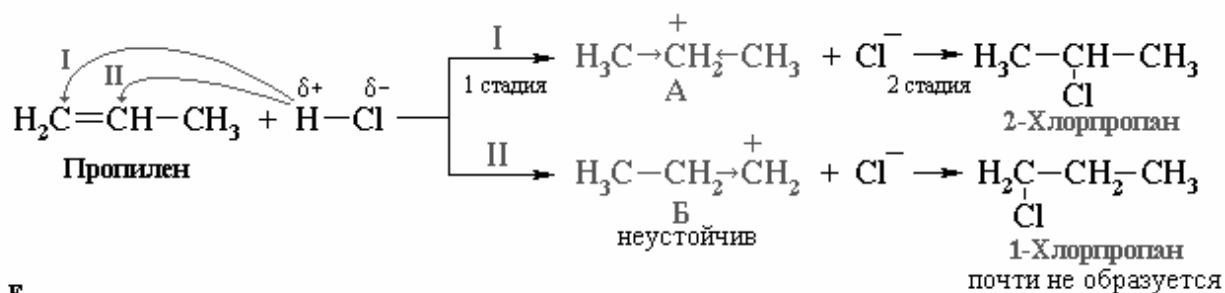
Электрофил E^+ – частица или молекула, несущая частичный или полный положительный заряд. Электрофильными реагентами называются катионы или молекулы, которые обладают повышенным сродством к электронной паре.



Таким образом к алкенам присоединяются А) HBr (HHal), Б) H_2SO_4 , В) Br_2 (Hal_2), Г) HO^+Cl^- ; Д) H_2O (в присутствии сильных кислот).

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

Механизм реакции электрофильного присоединения Ad_E :



Направление I преобладает, т.к. промежуточный катион А более устойчив (две метильных группы CH_3 в большей степени компенсируют недостаток электронов, т.е. заряд \oplus , чем одна группа этил CH_2CH_3).

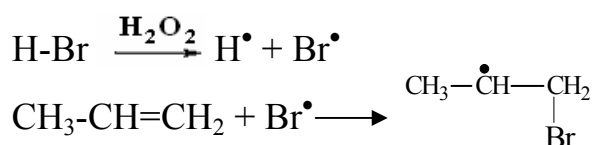
При этом положительный заряд имеет возможность делокализации в катионе А по двум α -связям, а в В - только по одной.

Энергия А ниже, чем В. Соответственно, $E_a' < E_a''$.

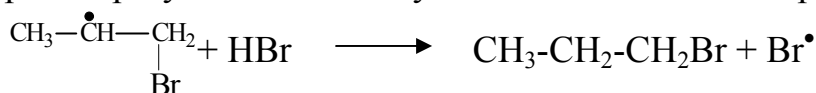
Если присоединяемые частицы или же тип атомов при двойной связи, к которой идет присоединение, равнозначны ($\text{Br}^{\delta+}-\text{Br}^{\delta+}$), то правило Марковникова не применяется.

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.

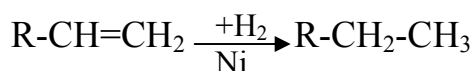
В присутствии перекисей происходит смена механизма реакции, и реакция алкена с HBr идет против правила Марковникова по механизму свободнорадикального присоединения (Ad_R):



в котором образуется наиболее устойчивый свободный радикал.

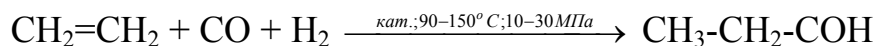


2. Гидрирование



3. Гидроформилирование алкенов (*оксосинтез*)

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



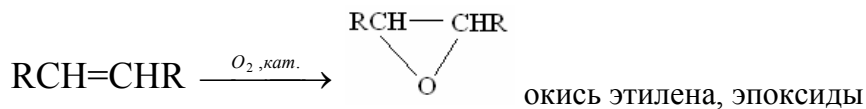
В ходе реакции образуются альдегиды, в отдельных случаях – кетоны.

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

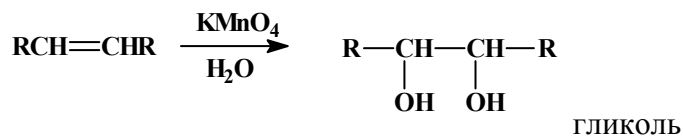


5. Окисление алкенов может протекать до эпоксидов, гликолей (двухатомных спиртов, альдегидов и кетонов, или карбоновых кислот в зависимости от глубины окисления (окислительной способности реагента).

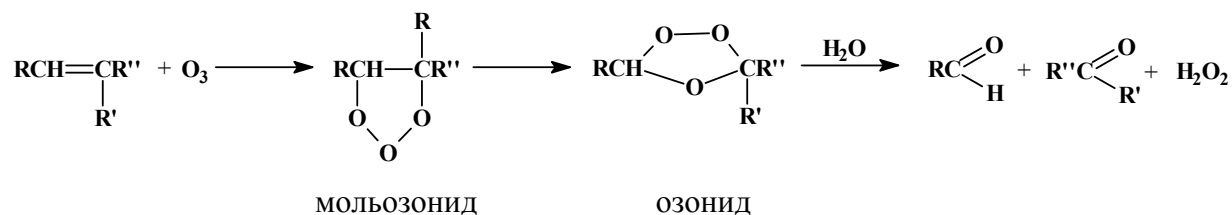
а) Окисление пероксикислотами и кислородом на серебряном катализаторе



б) Окисление водным раствором перманганата калия

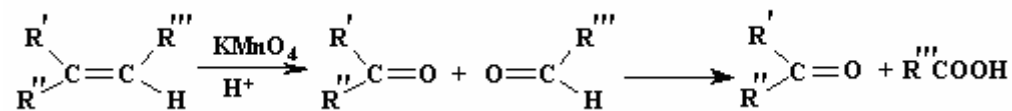


в) Озонолиз алкенов



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

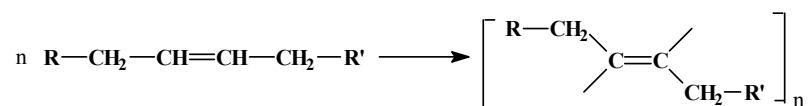
г) При окислении алкенов перманганатом калия в кислой среде



образуются кетоны и (или) карбоновые кислоты.

6. Полимеризация алкенов

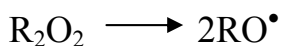
Общая схема полимеризации алкенов:



Различают полимеризацию в присутствии кислот, оснований, свободнорадикальную полимеризацию, теломеризацию, полимеризацию в присутствии металлорганических соединений (координационная) и другие типы.

Схемы полимеризации ненасыщенных соединений:

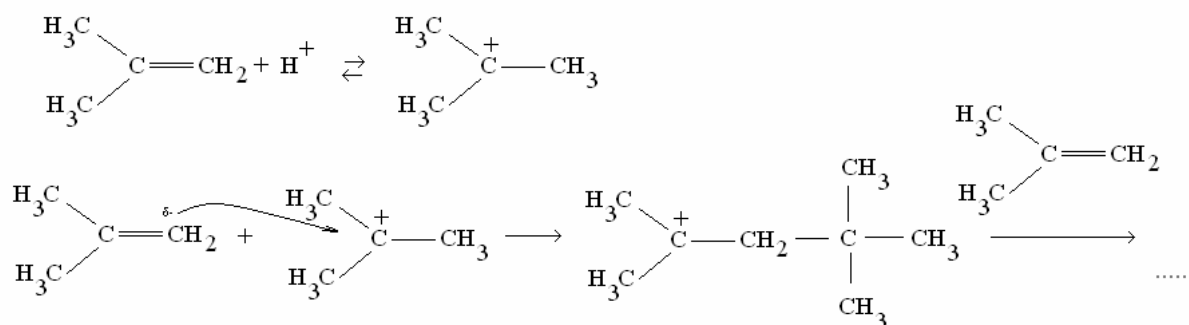
а) Свободнорадикальная полимеризация



Цепь обрывается, если происходит димеризация свободных радикалов.

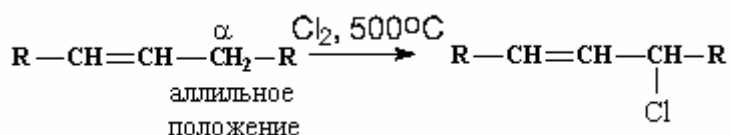
б) Анионная, катионная полимеризация

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 ($\text{CH}_2=\text{CH}-\dot{\text{C}}\text{H}_2$):



Пояснения по выполнению контрольной работы:

Для выполнения заданий 15-18 из списка предложенных углеводородов нужно выбрать алкен.

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

16. Записать реакции взаимодействия алкена с HBr , H_2SO_4 , $\text{H}_2\text{O}(\text{H}_2\text{SO}_4)$, Br_2 , HOCl . Для одной из этих реакций записать механизм. Записать реакцию присоединения HBr к алкену в присутствии H_2O_2 и ее механизм.

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

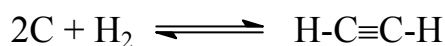
18. Записать реакции окисления заданного алкена.

3. АЛКИНЫ

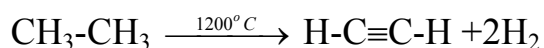
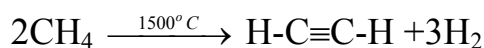
Физические свойства алкинов. Низшие алкины представляют собой бесцветные газы или жидкости. Начиная с C_{17} , алкины являются кристаллическими веществами. Как и другие углеводороды, они горючи.

При получении алкинов в предельный углеводород необходимо ввести тройную связь.

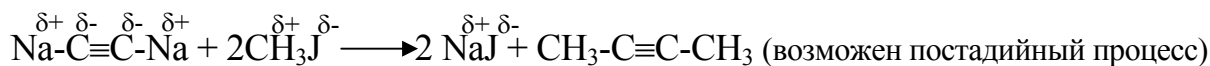
1. Прямой синтез *ацетилена* (реакция Бертелло) осуществляется в электрической дуге между угольными электродами в атмосфере водорода, $t=3000^{\circ}C$.



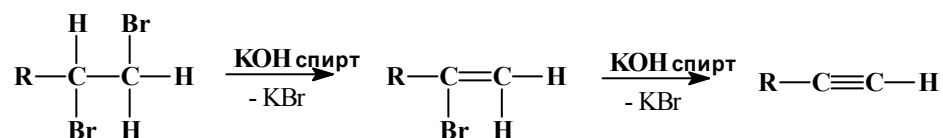
2. Пиролиз метана или этана



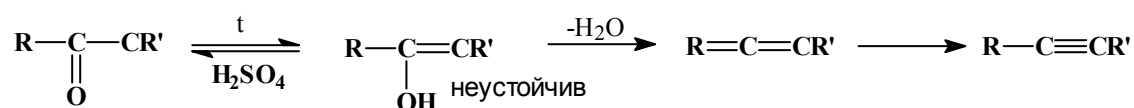
3. Алкилацетилены могут быть получены из ацетиленидов металлов и галогенпроизводных алканов:



4. Из дигалогенпроизводных:

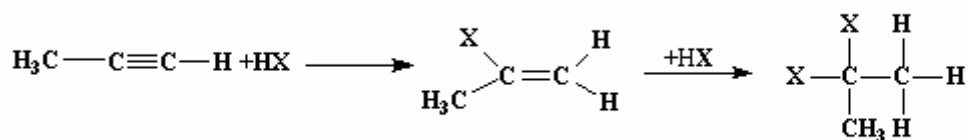


5. Химическая дегидратация альдегидов и кетонов:



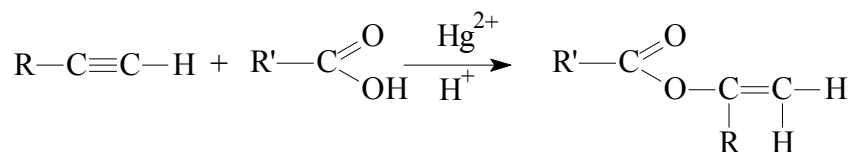
Химические свойства алкинов определяются наличием и положением тройной связи.

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 , $HNal$, $RCOOH$) алкины присоединяют также ряд нуклеофилов (HCN , ROH). Реакции протекают по правилу Марковникова.

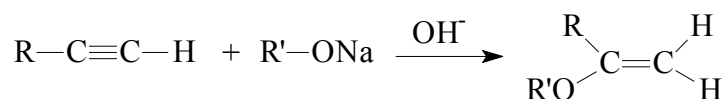


Примеры таких реакций:

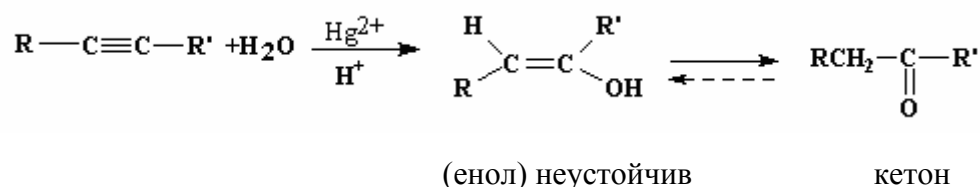
а) присоединение карбоновых кислот (Ad_E) с образованием ненасыщенных *сложных эфиров*:



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

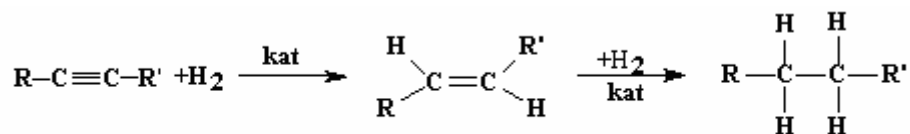


2. *Реакция Кучерова*. Вода присоединяется к алкинам в присутствии солей ртути через образование промежуточного ненасыщенного спирта (*енола*):



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

3. Гидрирование

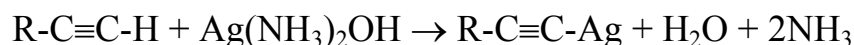
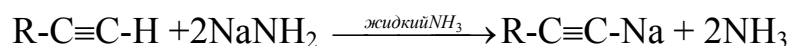


(kat = Ni, Pt, Pd)

4. Образование и реакции ацетиленидов

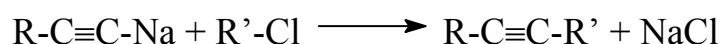
Ацетилен и алкины с концевой тройной связью обладают *свойствами слабых C-H кислот* с $\text{p}K_a \sim 25$, способными взаимодействовать с образованием солей

ТОЛЬКО С СИЛЬНЫМИ ОСНОВАНИЯМИ:



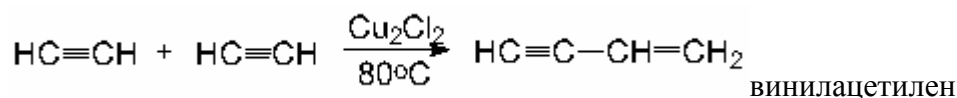
Реакция образования ацетиленида натрия с концентрированным раствором NaOH обратима. С ионами некоторых тяжелых металлов (Cu) образуются мало-растворимые ацетилениды, которые осаждаются из водных растворов.

Алкилирование ацетиленидов применяется для получения алкинов заданного строения:

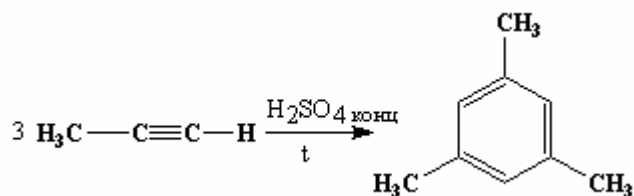


5. Реакции полимеризации

а) Димеризация



б) Циклотримеризация



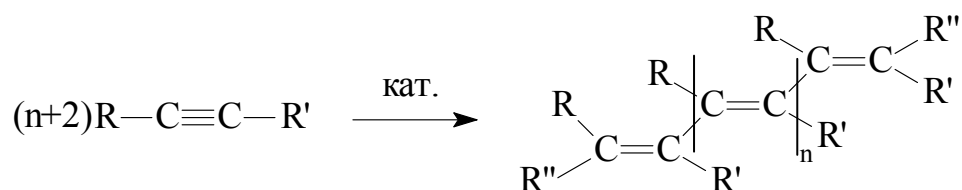
Катализаторы тримеризации – активированный уголь (так получают бензол из ацетилена), соединения хрома, никеля, кобальта.

в) Тетрамеризация



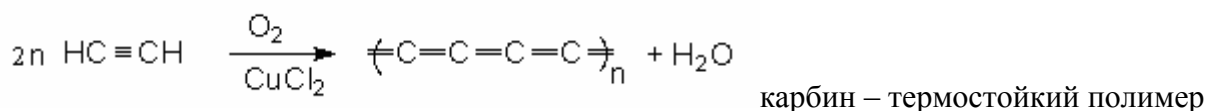
При циклотримеризации ацетилена на катализаторе Ni(CN)₂ образуется циклооктатетраен и др. продукты (бензол, высшие циклоолигомеры).

г) В присутствии инициаторов алкины легко полимеризуются:

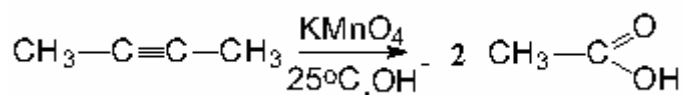


Получаемые таким образом материалы обладают повышенной электропроводностью, их называют *органическими полупроводниками*.

д) Окислительная поликонденсация



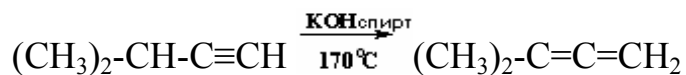
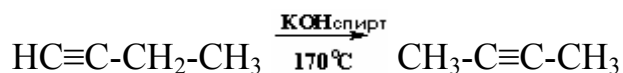
6. Реакции окисления



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

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 контрольной работы:

Для выполнения заданий 19-21 из списка предложенных углеводородов нужно выбрать алкин.

19. Получить предложенный в задании алкин из дигалогенпроизводных различного типа. Отщепление происходит по правилу Зайцева аналогично получению алкенов. Реакцию отщепления нужно записывать постадийно, через образование галогеналкена.

20. 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) и реакцию циклотримеризации с образованием замещенного бензола.

21. Если в заданном алкине тройная связь находится у первого атома угле-

рода (концевая тройная связь), то запишите реакцию образования его натриевой соли, а затем ее реакцию с любым продуктом хлорирования алкана, полученным в задании 12. Если заданный алкин не имеет концевой тройной связи, для ответа на этот вопрос нужно взять его изомер.

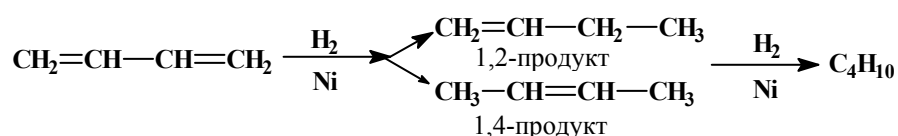
4. АЛКАДИЕНЫ

Химические свойства алкадиенов.

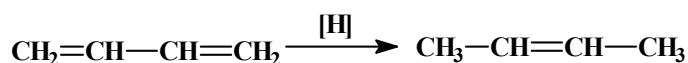
Особый интерес представляет реакционная способность сопряженных диенов. Реакции присоединения реагентов к сопряженным алкадиенам идут либо по 1,2-типу, то есть присоединение происходит по одной из двойных связей, либо по 1,4-типу, когда реагент присоединяют крайние атомы углерода сопряженной системы,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

1. Гидрирование

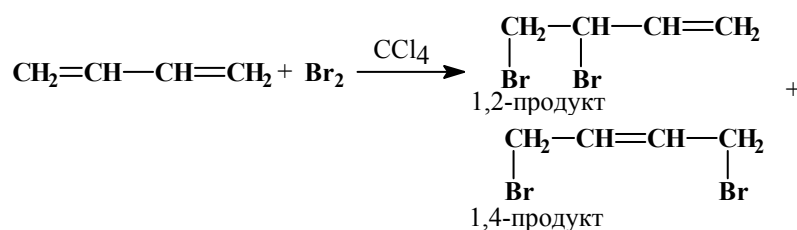
а) на катализаторе



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

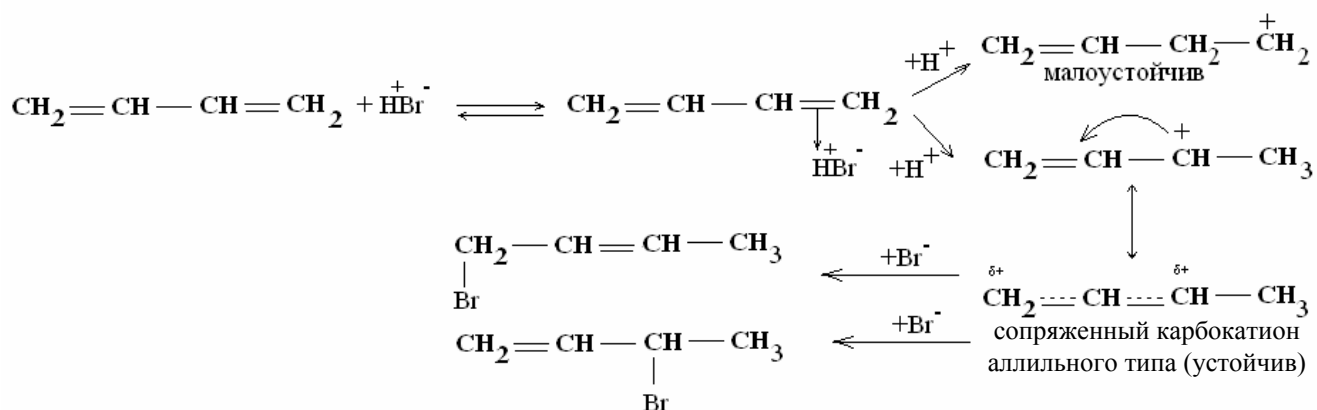


2. Присоединение электрофильных реагентов

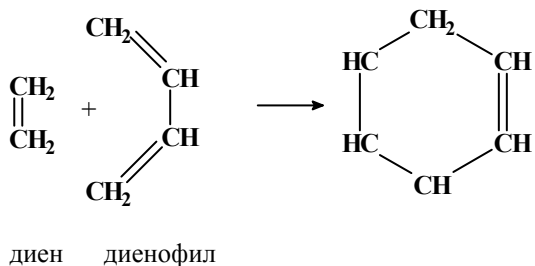


При температуре ниже -80°C присоединение HBr и Br_2 к бутадиену подчиняется кинетическому контролю с образованием продуктов 1,2- и 1,4-присоединения в соотношении 4:1. При температуре $+40^\circ\text{C}$ преобладает продукт 1,4-присоединения.

Механизм электрофильного присоединения к сопряженным алкадиенам:



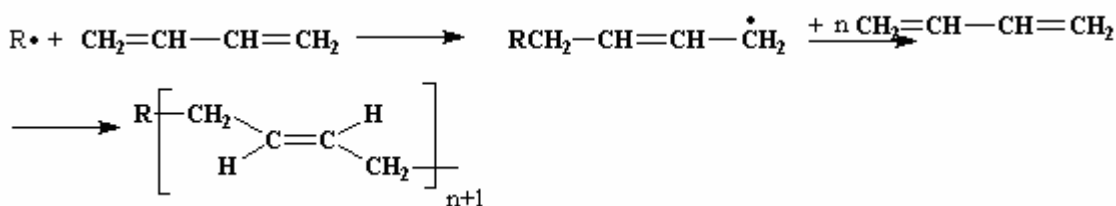
3. Диеновый синтез. Этот вид реакций заключается в 1,4-присоединении алкена или алкина (*диенофилов*) к диену с сопряженными двойными связями. Например:



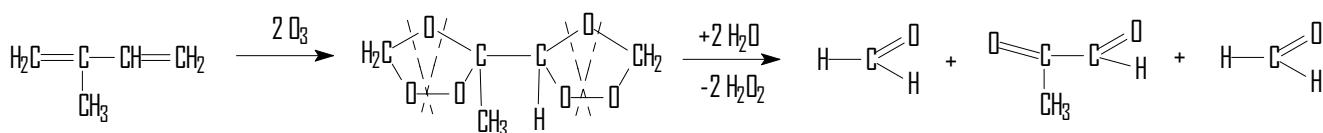
Такие реакции используют для получения разнообразных циклических органических соединений. Диеновые синтезы известны как *синтезы Дильса — Альдера* (по имени ученых, открывших этот тип реакций).

4. Полимеризация

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



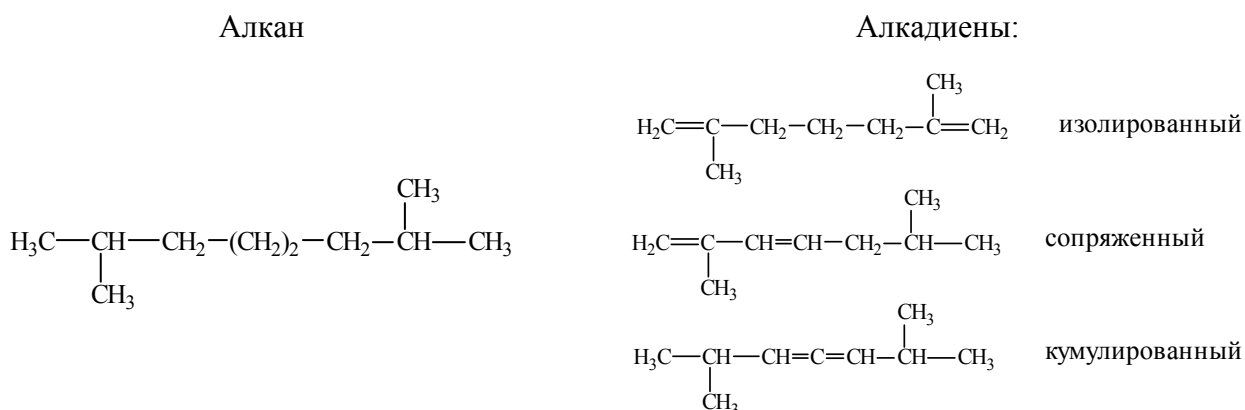
5. Реакции окисления. При озоноллизе диенов разрушаются обе двойные связи с образованием трех продуктов – двух альдегидов и (или) кетонов, а также диальдегида (дикетона). По результатам анализа продуктов озоноллиза устанавливают структуру сложных ди- и полиенов:



Пояснения по выполнению контрольной работы:

Для выполнения заданий 22-24 из списка предложенных углеводородов нужно выбрать алкан.

22. На основе углеродного скелета алкана напишите структурные формулы изомерных диенов, например:



Все записанные алкадиены должны быть названы по номенклатуре ИЮПАК.

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

24. Записать реакции полимеризации и диенового синтеза для выбранного сопряженного алкадиена.

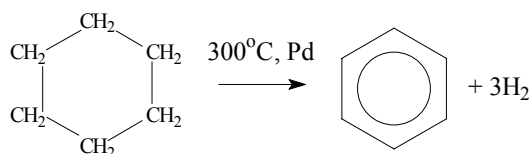
5. АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

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

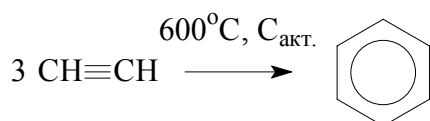
1. Каталитическое дегидрирование циклогексана и его производных (Н.Д. Зелинский).

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



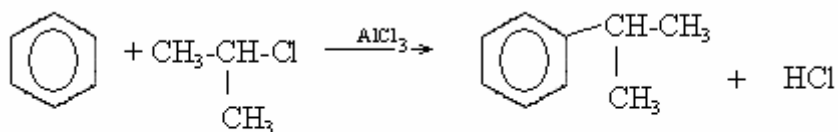
циклогексан

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

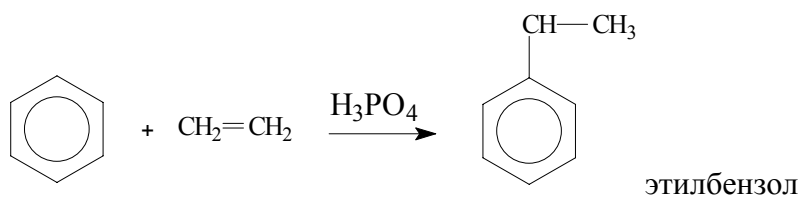


В качестве примеси при тримеризации ацетилена образуется нафталин.

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

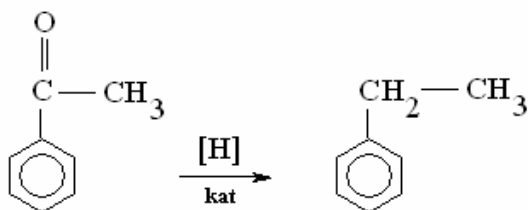


изопропилбензол



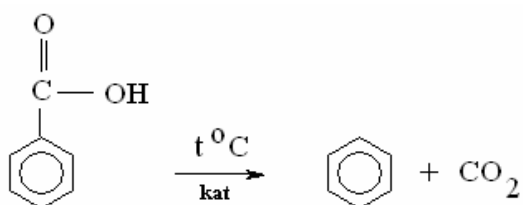
этилбензол

4. Восстановление арилкетонов

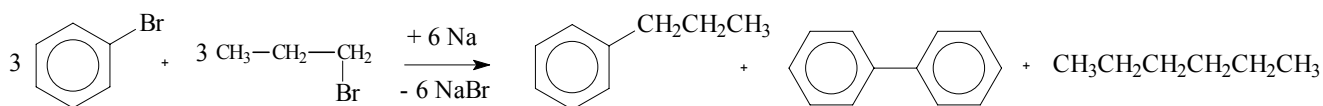


5. Декарбоксилирование ароматических карбоновых кислот

Проводят при нагревании с оксидами металлов



6. Реакция Вюрца-Виттига



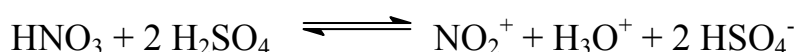
Химические свойства аренов

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

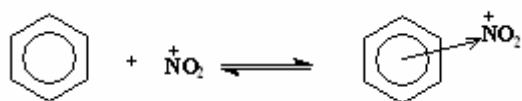
Бензольное ядро (ароматическая π -система) обладает высокой устойчивостью, поэтому для аренов характерны реакции замещения, а не присоединения. В отличие от алканов, которые также склонны к реакциям замещения (но радикального!), ароматические углеводороды характеризуются бóльшей подвижностью атомов водорода 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^+):



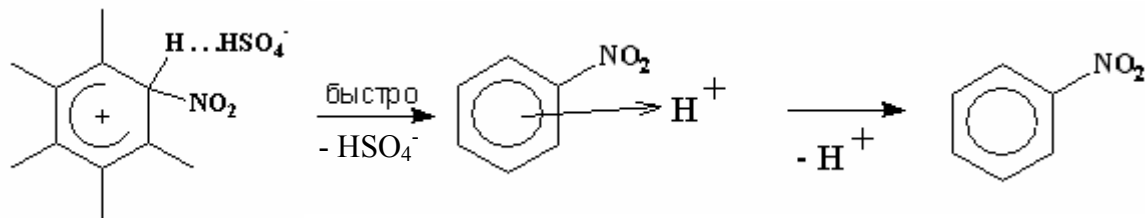
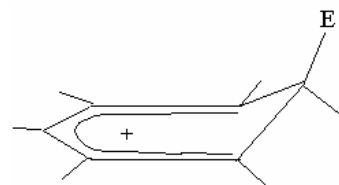
1. На первой стадии образуется π -комплекс (комплекс с переносом заряда и донорно-акцепторным взаимодействием):



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:

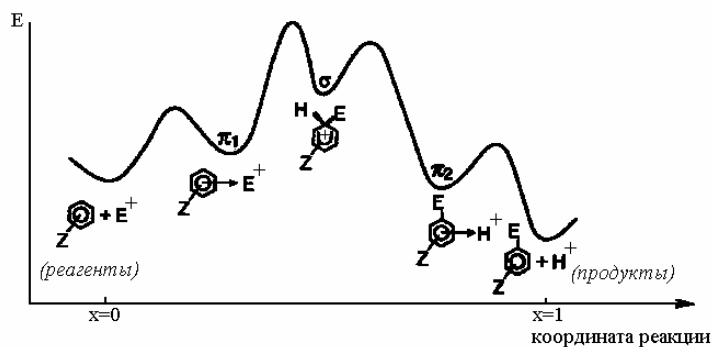
3. Возникший положительный заряд распределен по всей π -системе. Такая система неустойчива, и быстро отщепляя протон, через образование второго π -комплекса возвращается к ароматической:



Общий стехиометрический механизм реакции нитрования S_E2 :



Энергетическая диаграмма реакции электрофильного замещения в бензоле



Стадия образования σ -комплекса медленная, лимитирующая.

По такому механизму арены реагируют с образованием нитро-, сульфо-, галогенопроизводных, так можно ввести в бензольное

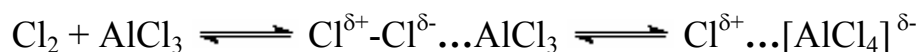
кольцо ацил $-\text{C}(=\text{O})\text{R}$, алкильные ($-\text{CR}_3$) заместители.

Рассмотрим примеры наиболее характерных реакций этого типа:

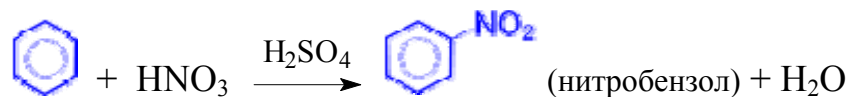
а) Галогенирование. При взаимодействии бензола с галогеном (хлор или бром) атом водорода в ядре замещается.



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.

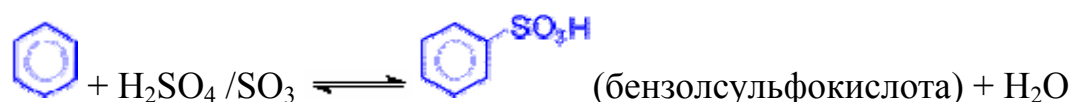


б) Нитрование. При действии на бензол нитрующей смеси (смесь концентрированных азотной и серной кислот в соотношении 1:2) атом водорода замещается на нитрогруппу.



Серная кислота в данной реакции служит для образования активной частицы (NO₂⁺) и играет роль водоотнимающего средства.

в) Сульфирование. Реакция сульфирования осуществляется концентрированной серной кислотой или олеумом (раствором серного ангидрида SO₃ в концентрированной серной кислоте) при нагревании. В процессе реакции образуется моносulфо кислота (электрофил – HSO₃⁺).

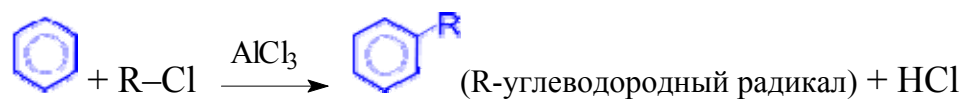


Образование электрофильной частицы:



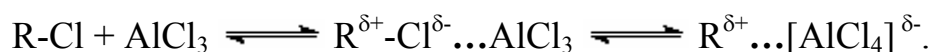
Реакция сульфирования в отличие от других S_E2-реакций обратима.

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

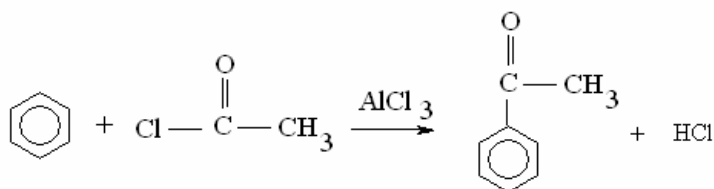


Реакция алкилирования представляет собой общий способ получения гомологов бензола – алкилбензолов, однако реакцию сложно остановить на стадии монозамещения.

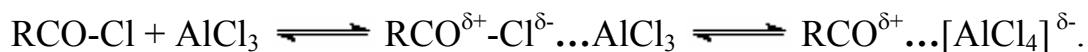
Образование электрофильной частицы:



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



Образование атакующей частицы происходит аналогично алкилированию:



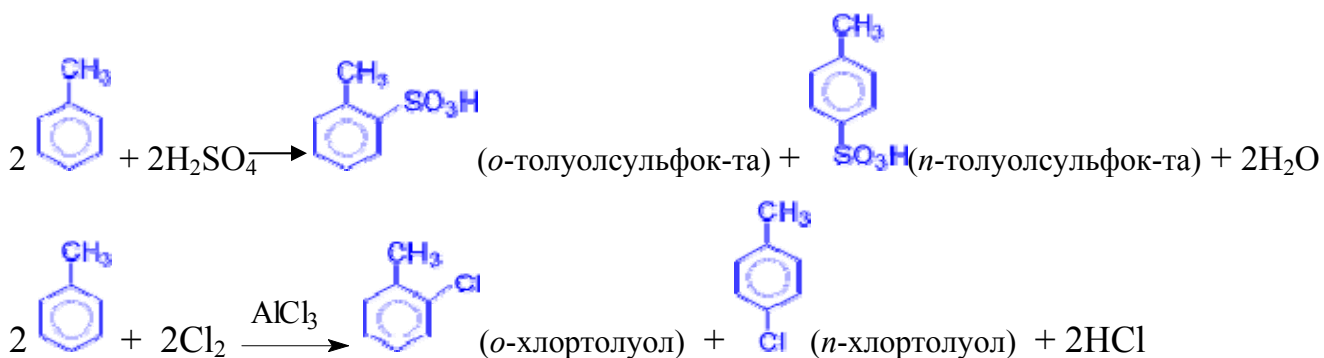
Правила ориентации заместителей в бензольном ядре

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.

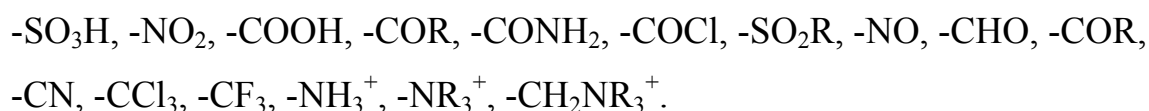
Орто-пара-ориентанты (заместители I рода). К ним относятся углеводородные заместители, группы $-\text{OH}$ и $-\text{NH}_2$ и их алкил- и ацил-производные, углеводородные фрагменты CR_3- , а также галогены:

$-\text{OH}$, $-\text{OR}$, $-\text{OCOR}$, $-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$, $-\text{NHCOR}$, $-\text{SH}$, $-\text{SR}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{N}=\text{N}-$, $-\text{CH}_3$,
 $-\text{CHR}_2$, $-\text{CR}_3$, $-\text{CH}_2\text{Cl}$, $-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CH}_2\text{NH}_2$, $-\text{CH}_2\text{CNR}_2$, $-\text{CH}_2\text{COOH}$,
 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, $-\text{F}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$.

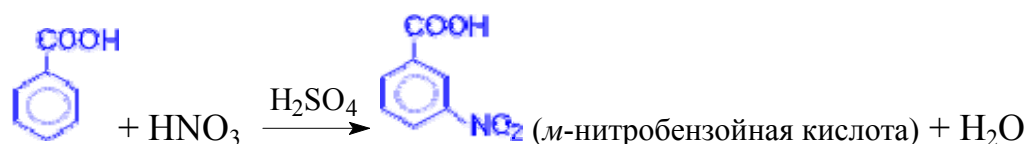
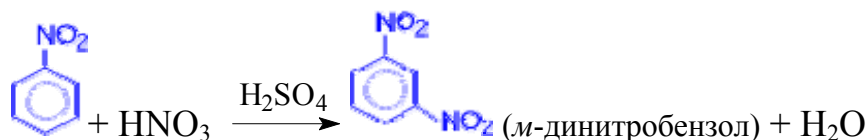
Перечисленные заместители (кроме галогенов) являются *донорами электронной плотности*, то есть увеличивают активность бензольного ядра (увеличивают скорость реакции электрофильного замещения по сравнению с незамещенным бензолом). Такие заместители ориентируют новую группу преимущественно в *орто*- и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



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

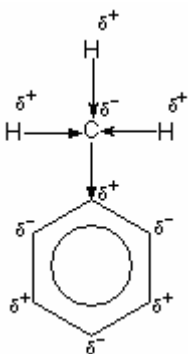
Согласно теории строения органических соединений атомы в молекулах органических соединений оказывают влияние друг на друга вне зависимости от их расположения. Это влияние передается при помощи *электронных эффектов*. Различают три основных вида электронных эффектов:

- 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 C-X (где X – заместитель) в большей степени происходит в сторону X, чем в соответствующей связи C-H в сторону H, то такое влияние заместителя называется *отрицательным* индукционным эффектом ($-I$).

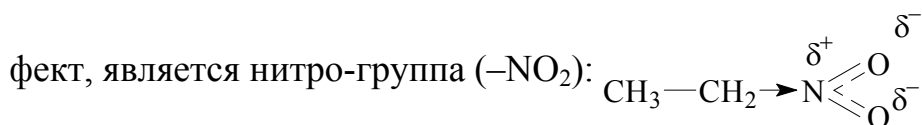
Если смещение электронов С-Х в сторону С осуществляется в бóльшей мере, чем в случае связи С-Н, тогда заместитель проявляет +I эффект.



Так, каждая из трех ковалентных σ -связей С-Н в группе СН_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 СН_3 - передает в бензольное кольцо. Поскольку передача электронной плотности происходит со стороны заместителя СН_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 ($-\text{NO}_2$):

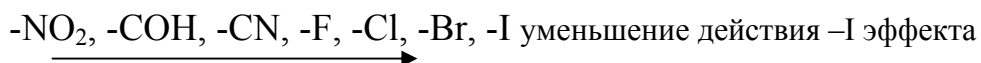
Примером заместителя, проявляющего отрицательный индукционный эффект,



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.

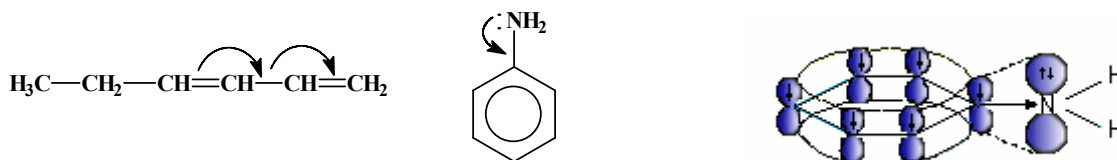
Примеры заместителей с -I-эффектом:



Примеры заместителей с +I-эффектом:

Li-, Mg-, Al-, (CH₃)₃C-, (CH₃)₂CH-, CH₃CH₂-, CH₃- 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 (C₆H₅NH₂) электронная плотность по σ -связи N-C смещена в сторону атома азота (группа NH₂- 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: -NH₂, -OH, -Hal

-C: -NO₂, -CN, -COOH

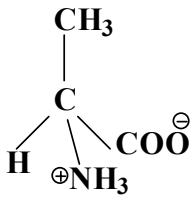
уменьшение действия эффекта

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

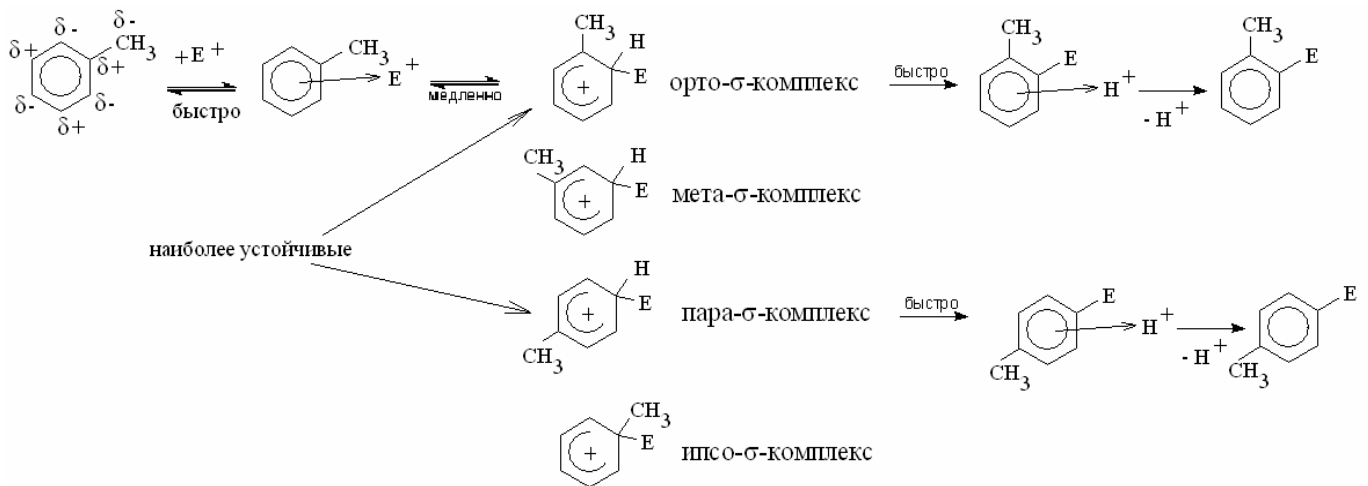


Аланин (цвиттер-ион)

через пространство, вследствие наличия вокруг полярной группы электрического поля. Условием такого взаимодействия является возможность сближения полярных групп в пространстве (стерическое сближение).

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:



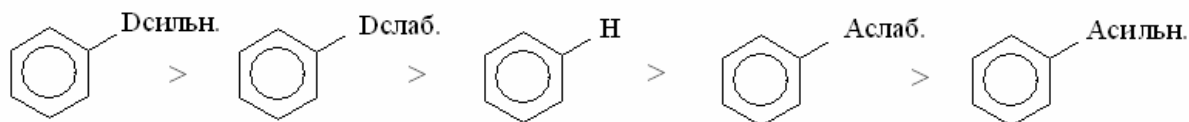
Атака электрофила может приводить к образованию σ -комплексов четырех типов: *орто*-, *мета*-, *пара*- и *ипсо*-типов. В молекуле толуола НСМО распределена на таким образом, что отрицательные заряды локализованы на *орто*- и *пара*- углеродных атомах. Атака электрофила наиболее вероятна в эти положения. *Мета*- σ -комплекс неустойчив, поскольку СН₃-группа не компенсирует заряд δ^+ , продукт *мета*-замещения, как правило, образуется в количестве лишь около 5%.

Ипсо-замещения вообще не происходит, так как, во-первых, атака на положительно заряженный атом углерода частицей E⁺ маловероятна, во-вторых, существуют *стерические помехи* для этой атаки, а, в-третьих, результатом реакции в этом случае должно являться отщепление крайне неустойчивой частицы СН₃⁺.

Поскольку группа –СН₃ является *электронодонором*, проявляя *+I – эффект*, она подает электронную плотность в бензольное кольцо. *Электрофил* – по-

ложительно 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:

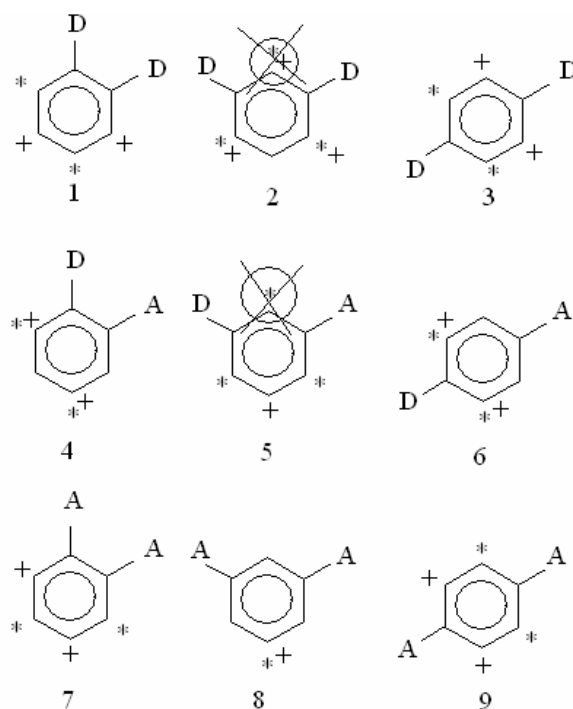


где D – донорный заместитель, А – акцепторный заместитель.

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 дизамещенные бензолы с различным расположением донорных и акцепторных заместителей. Звездочками обозначим места ориентирующего действия одного заместителя, плюсами – другого. Если при



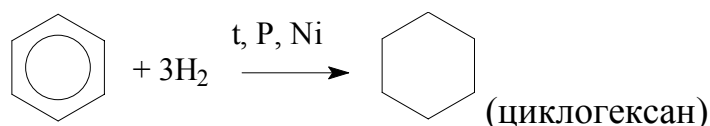
этом *ориентирующее действие заместителей совпадает* (случаи 2, 4, 6, 8), образуются только эти продукты. Причем новый заместитель не может оказаться между двумя уже имеющимися, расположенными в *мета* – положении (случаи 2,5). При *несовпадающем ориентирующем действии*, если в кольце находятся два электронодонора (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.

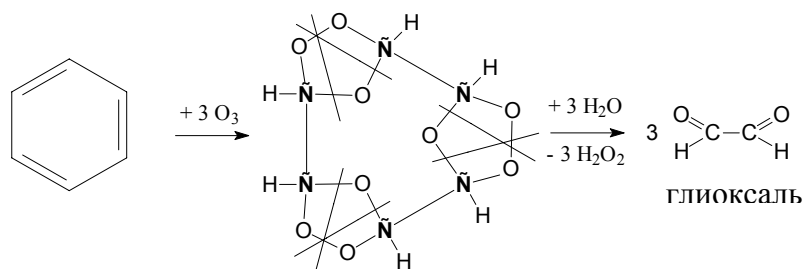
Необходимо отметить, что при наличии в бензольном ядре электроноакцепторных заместителей, невозможно протекание реакций алкилирования и ацилирования.

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

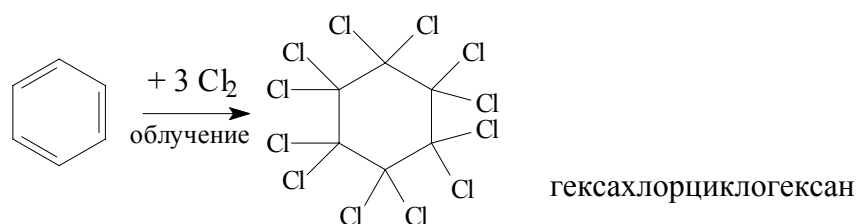
а) Гидрирование. Присоединение водорода осуществляется только в присутствии катализаторов при повышенной температуре. Бензол гидрируется с образованием циклогексана, а производные бензола дают производные циклогексана.



б) Озонолиз.

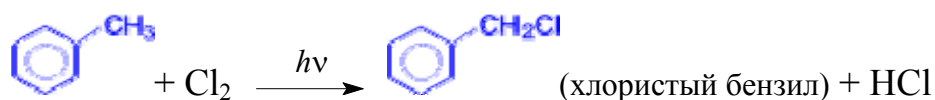


в) Хлорирование при УФ-облучении.

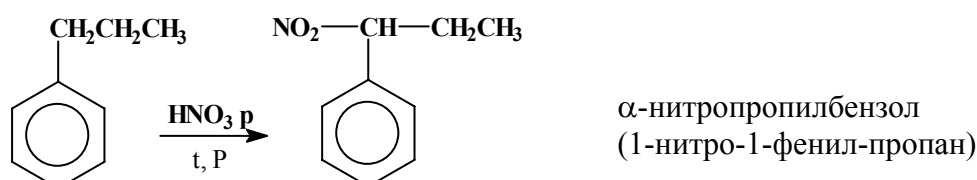


3. *Реакции алкилбензолов с участием боковой цепи*

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):

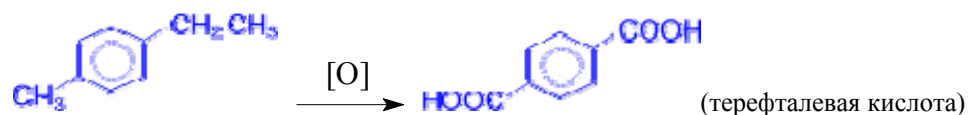


в) Окисление. Перманганат калия, азотная кислота, пероксид водорода в обычных условиях на бензол не действуют. При действии же окислителей на гомологи бензола ближайший к ядру атом углерода боковой цепи окисляется до карбоксильной группы и дает ароматическую кислоту.



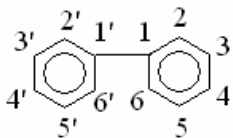
Во всех случаях, как видно, *независимо от длины боковой цепи образуется бензойная кислота*, что обусловлено высокой устойчивостью сопряженного бензил-радикала $\text{C}_6\text{H}_5\dot{\text{C}}\text{H}_2$.

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

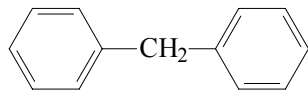


Особенности реакционной способности многоядерных аренов

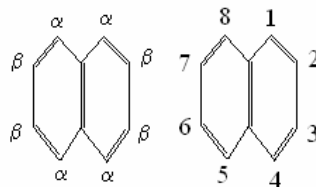
Могут содержать неконденсированные (дифенил, дифенилметан, трифенилметан) или конденсированные (нафталин, антрацен) бензольные кольца.



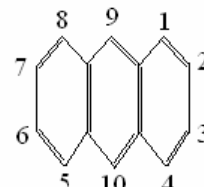
Дифенил



Дифенилметан



Нафталин

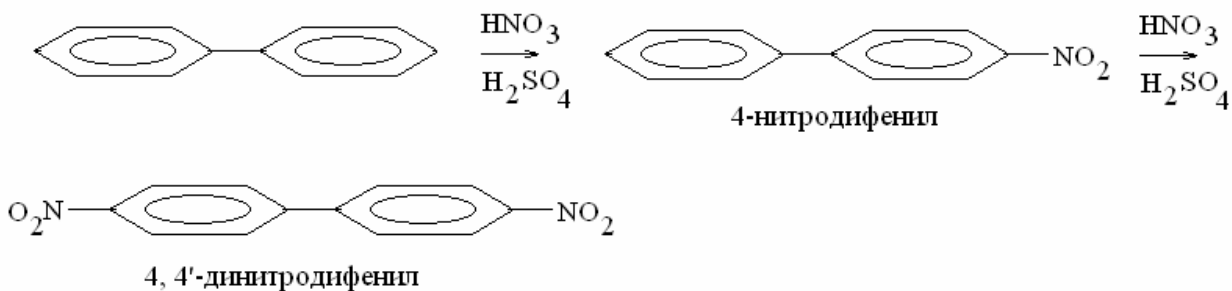


Антрацен

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'-четырезамещенные дифенилметаны. Метиленовая группа легко окисляется, при этом образуется дифенилкетон или его производные.

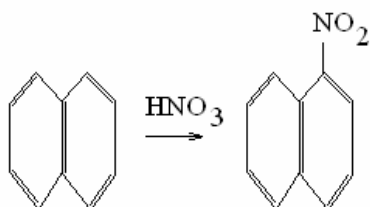
Полициклические арены с конденсированными циклами

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 -

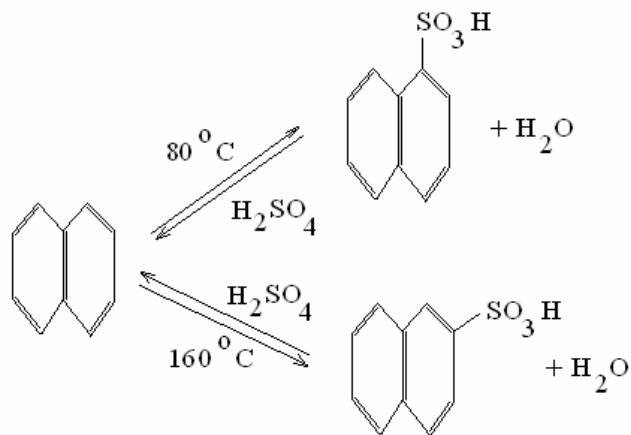
комплекса – распределение положительного заряда электрофила по девяти С-атомам вместо пяти у производных бензола. Обычно образуются α -изомеры, так как электронная плотность в α -положениях выше по сравнению с β -положениями.

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



α -нитронафталин (1-нитронафталин)

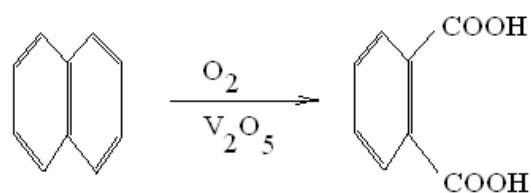
Сульфирование протекает в зависимости от температурного режима.



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.

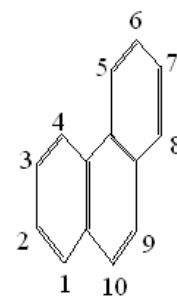
Нафталин окисляется в паровой фазе над катализаторами, содержащими

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.



фталевая кислота

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-



Фенантрен

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*).

Пояснения по выполнению контрольной работы:

Для выполнения заданий 25-27 из списка предложенных соединений нужно выбрать три ароматических углеводорода.

25. 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 алкилирования продукта снова записать реакцию алкилирования, получив таким образом тризамещенное производное бензола. Для продукта реакции ацилирования запишите реакцию нитрования.

26. 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 ориентации в бензольном ядре).

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

Оглавление

Контрольная работа №1 Вопросы	3
Часть I. Строение молекул углеводов	6
Определение и предмет изучения органической химии	6
Теория строения органических соединений	6
Понятие об изомерии	7
Атом углерода	8
Теория гибридизации	9
Применение теории молекулярных орбиталей для описания строения органических молекул	10
Гомологический ряд алканов	12
Номенклатура алканов	14
Изомерия алканов	16
Циклоалканы	18
Конформации насыщенных углеводов	21
Гомологический ряд алкенов	23
Гомологический ряд алкинов	27
Гомологический ряд алкадиенов	28
Электронное строение молекулы 1,3-бутадиена с позиций теории МО	30
Ароматичность. Ароматические углеводороды	31
Молекула бензола в методе МО	34
Изомерия и номенклатура аренов	35
Пояснения по выполнению контрольной работы	37
Часть II. Свойства углеводов	39
Алканы и циклоалканы. Получение алканов	39
Химические свойства алканов	40
Реакции свободнорадикального замещения	41
Химические свойства циклоалканов	46
Пояснения по выполнению контрольной работы	46
Алкены. Способы получения алкенов и алкадиенов	47
Механизм β -элиминирования	48
Химические свойства алкенов. Реакции электрофильного присоединения	50
Механизм свободнорадикального присоединения к алкенам	51
Пояснения по выполнению контрольной работы	53
Алкины. Получение и химические свойства	54
Реакции электрофильного и нуклеофильного присоединения	54
Пояснения по выполнению контрольной работы	57
Алкадиены. Химические свойства	58
Пояснения по выполнению контрольной работы	60
Ароматические углеводороды. Получение аренов	60
Химические свойства аренов. Механизм электрофильного замещения	62
Правила ориентации заместителей в бензольном ядре	65
Взаимное влияние атомов в молекулах ОС с точки зрения электронной теории	66
Особенности реакционной способности многоядерных аренов	72
Пояснения по выполнению контрольной работы	75
Оглавление	76