



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Л.В. Тимощенко, Т.А. Сарычева

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Часть 1

*Рекомендовано в качестве учебного пособия
Редакционно-издательским советом
Томского политехнического университета*

Издательство
Томского политехнического университета
2012





УДК 547(075.8)
ББК 24.2я73
Т417

Тимощенко Л.В.
Т417 Органическая химия. Часть 1: учебное пособие / Л.В. Тимощенко, Т.А. Сарычева; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2012. – 168 с.

В учебном пособии последовательно и систематически рассматриваются вопросы строения, номенклатура, физические свойства, способы получения и химические превращения основных классов углеводов. Большое внимание уделено механизмам важнейших органических реакций и применению углеводов.

Пособие подготовлено на кафедре биотехнологии и органической химии, соответствует программе дисциплины и предназначено для студентов ИДО, обучающихся по направлениям 240100 «Химическая технология», 241000 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии».

**УДК 547(075.8)
ББК 24.2я73**

Рецензенты

Доктор химических наук,
зав. кафедрой химии СибГМУ
М.С. Юсубов

Кандидат химических наук,
доцент кафедры химии СибГМУ
И.А. Передерина

© ФГБОУ ВПО НИ ТПУ, 2012
© Тимощенко Л.В., Сарычева Т.А., 2012
© Оформление. Издательство Томского политехнического университета, 2012





ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение. ВКЛАД ТОМСКИХ УЧЕНЫХ ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА В РАЗВИТИЕ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ.....	7
Глава 1. КЛАССИФИКАЦИЯ, НОМЕНКЛАТУРА И ИЗОМЕРИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.....	9
1.1. Классификация органических соединений.....	9
1.2. Номенклатура органических соединений.....	10
1.3. Способы изображения углеродного скелета	13
1.4. Изомерия органических соединений	14
Глава 2. ХИМИЧЕСКИЕ СВЯЗИ И ВЗАИМНОЕ ВЛИЯНИЕ АТОМОВ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ	18
2.1. Типы химических связей	18
2.2. Электронное строение атома углерода.....	21
2.3. Типы гибридизации атома углерода	22
2.3.1. Гибридизация sp^3 -типа	23
2.3.2. Гибридизация sp^2 -типа	24
2.3.3. Гибридизация sp -типа	24
2.4. Ковалентные σ - и π -связи	25
2.5. Взаимное влияние атомов в молекуле	28
2.5.1. Индуктивный эффект	29
2.5.2. Мезомерный эффект	31
2.5.3. Электронные эффекты заместителей (донор или акцептор?)	39
Глава 3. ОРГАНИЧЕСКИЕ КИСЛОТЫ И ОСНОВАНИЯ	41
3.1. Протонная теория кислот и оснований Бренстеда	41
3.1.1. Классификация органических кислот и оснований.....	42
3.1.2. Влияние структурных факторов на относительную силу кислот и оснований	43
3.2. Кислоты и основания Льюиса	47
Глава 4. КЛАССИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ И РЕАГЕНТОВ	49
4.1. Классификация по конечному результату	49
4.2. Классификация по типу разрыва связей и типу реагента	50
4.3. Последовательные реакции	53
4.4. Параллельные реакции. Кинетический и термодинамический контроль.....	54
Глава 5. АЛКАНЫ	56
5.1. Гомологический ряд алканов	56
5.2. Строение метана	57
5.3. Строение гомологов метана. Конформации	57
5.4. Изомерия алканов	58
5.5. Типы углеродных атомов	59
5.6. Номенклатура алканов	60





5.7. Физические свойства	62
5.8. Нахождение в природе.....	63
5.9. Способы получения.....	63
5.9.1. Гидрирование алкенов	65
5.9.2. Восстановление алкилгалогенидов.....	65
5.9.3. Гидролиз металлоорганических соединений.....	66
5.9.4. Восстановление кетонов	67
5.9.5. Крекинг нефти.....	68
5.9.6. Сплавление солей карбоновых кислот со щелочами (реакция Дюма).....	69
5.9.7. Синтез из оксида углерода (метод Фишера – Тропша).....	70
5.9.8. Реакция Вюрца – Шорыгина	70
5.9.9. Реакции диалкилкупратов лития с алкилгалогенидами.....	70
5.9.10. Прямой синтез из элементов	71
5.9.11. Электролиз солей карбоновых кислот (синтез Кольбе, 1849 г.)	71
5.10. Химические свойства.....	72
5.10.1. Галогенирование алканов	74
5.10.2. Сульфохлорирование алканов	77
5.10.3. Нитрование алканов	78
5.10.4. Пиролиз алканов	79
5.10.5. Дегидрирование алканов.....	79
5.10.6. Окисление алканов	80
5.11. Применение алканов	80
Глава 6. АЛКЕНЫ.....	82
6.1. Строение этилена.....	82
6.2. Номенклатура алкенов.....	83
6.3. Изомерия алкенов	84
6.4. Физические свойства	85
6.5. Способы получения алкенов.....	85
6.5.1. Промышленное получение низших алкенов.....	86
6.5.2. Дегидратация спиртов.....	87
6.5.3. Дегидрогалогенирование алкилгалогенидов	89
6.5.4. Дегалогенирование вицинальных дигалогенидов.....	90
6.5.5. Восстановление алкинов.....	91
6.5.6. Реакция Виттига.....	91
6.6. Химические свойства.....	92
6.6.1. Каталитическое гидрирование	94
6.6.2. Реакции электрофильного присоединения.....	95
6.6.3. Присоединение галогенов.....	95
6.6.4. Присоединение галогеноводородов.....	96
6.6.5. Гипогалогенирование. Образование галогенгидринов.....	98
6.6.6. Присоединение серной кислоты	98
6.6.7. Гидратация алкенов.....	99
6.6.8. Реакции свободнорадикального присоединения.....	100
6.6.8.1. Присоединение галогенов	100
6.6.8.2. Гидробромирование против правила Марковникова ...	101





6.6.9. Реакции полимеризации.....	102
6.6.10. Окисление.....	105
6.6.10.1. Эпоксидирование.....	105
6.6.10.2. Гидроксилирование. Образование диолов.....	106
6.6.10.3. Озонолиз. Определение структуры алкенов методом озонирования.....	106
6.6.10.4. Окисление с деструкцией в жестких условиях.....	107
6.6.11. Химические тесты на алкены (качественные реакции).....	108
6.7. Применение алкенов.....	109
Глава 7. АЛКАДИЕНЫ.....	110
7.1. Номенклатура.....	111
7.2. Строение сопряженных диенов.....	111
7.3. Физические свойства.....	112
7.4. Способы получения сопряженных диенов.....	112
7.4.1. Дегидрирование алканов и алкенов.....	113
7.4.2. Дегидратация двухатомных спиртов (гликолей или пинаконов).....	113
7.4.3. Дегидратация и дегидрирование этанола.....	114
7.5. Химические свойства сопряженных диенов.....	114
7.5.1. Галогенирование.....	116
7.5.2. Гидрогалогенирование.....	117
7.5.3. Гидрирование.....	117
7.5.4. Димеризация.....	118
7.5.5. Диеновый синтез. Реакция Дильса – Альдера.....	118
7.5.6. Полимеризация сопряженных диенов. Каучуки.....	119
7.6. Анализ алкадиенов.....	121
Глава 8. АЛКИНЫ.....	122
8.1. Номенклатура.....	122
8.2. Строение ацетилена.....	122
8.3. Физические свойства.....	124
8.4. Способы получения.....	124
8.4.1. Пиролиз алканов.....	125
8.4.2. Гидролиз карбида кальция.....	125
8.4.3. Дегидрогалогенирование вицинальных и геминальных дигалогенидов.....	126
8.4.4. Дегалогенирование тетрагалогенидов.....	126
8.4.5. Синтез гомологов ацетилена.....	127
8.5. Химические свойства.....	127
8.5.1. Электрофильное присоединение.....	129
8.5.2. Нуклеофильное присоединение.....	131
8.5.3. Кислотные свойства. Реакция замещения «ацетиленового» атома водорода.....	132
8.5.4. Реакции окисления и восстановления.....	134
8.5.5. Реакция олигомеризации.....	135
8.6. Применение.....	136





Глава 9. АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (АРЕНЫ)	137
9.1. Классификация и номенклатура.....	138
9.2. Строение бензола. Ароматичность	141
9.3. Физические свойства	143
9.4. Способы получения.....	144
9.4.1. Выделение из природных источников.....	145
9.4.2. Каталитическое дегидрирование циклоалканов и каталитическая дегидроциклизация алканов.....	146
9.4.3. Восстановление ароматических кетонов.....	146
9.5. Химические свойства.....	147
9.5.1. Гидрирование	149
9.5.2. Окисление.....	149
9.5.3. Электрофильное замещение	150
9.5.3.1. Нитрование.....	151
9.5.3.2. Галогенирование.....	151
9.5.3.3. Сульфирование	152
9.5.3.4. Алкилирование по Фриделю – Крафтсу.....	154
9.5.3.5. Ацилирование по Фриделю – Крафтсу	156
9.5.4. Радикальное замещение в боковую цепь. Галогенирование	156
9.5.5. Гидрирование	158
9.5.6. Окисление.....	158
9.5.7. Электрофильное замещение	159
9.6. Влияние заместителей на электрофильное замещение в ароматическом ряду	160
9.7. Применение ароматических углеводородов	166
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	167





Введение

ВКЛАД ТОМСКИХ УЧЕНЫХ ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА В РАЗВИТИЕ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Кафедра биотехнологии и органической химии – одна из старейших кафедр Национального исследовательского Томского политехнического университета. Свою историю она ведет с начала прошлого века, когда в 1901 г. на химическом отделении Томского технологического института (ТТИ) открылась кафедра органической химии. Это было поистине значимое событие: создавался первый учебно-научный центр по органической химии на огромной территории России – от Урала до Дальнего Востока. Организовал и возглавил кафедру выдающийся ученый, ученик всемирно известного химика-органика В.В. Марковникова, Николай Матвеевич Кижнер.

Профессор Н.М. Кижнер заведовал кафедрой с 1901 по 1913 г. В стенах первоклассной по тому времени лаборатории Н.М. Кижнер сделал несколько крупнейших открытий, в том числе были открыты две новые химические реакции, впоследствии названные его именем и вошедшие во все учебники органической химии. Курс органической химии слушали студенты химического и горного отделений ТТИ.

Преемником Н.М. Кижнера по кафедре стал профессор Яков Иванович Михайленко, который возглавлял кафедру с 1913 по 1924 г. Он одним из первых в России разработал курс лекций и учебник на основе современных по тем временам электронных представлений в химии. Он дважды избирался деканом химического отделения и длительное время выполнял обязанности ректора ТТИ.

С 1924 по 1960 г. кафедрой заведовал один из основателей Сибирской школы химиков-органиков, выдающийся ученый, профессор, Заслуженный деятель науки СССР Борис Владимирович Тронов. Он подготовил более 30 докторов и кандидатов наук. В начале 50-х гг. Б.В. Тронов и его ученик А.Н. Новиков открыли простой и удобный метод синтеза ароматических иодпроизводных, получивший в научной литературе название *метода Тронова – Новикова*. В 1960 г., после отъезда Б.В. Тронова из Томска, кафедру возглавил и руководил ею до 1984 г. его ученик, профессор Автономий Николаевич Новиков.

Другим выдающимся учеником Б.В. Тронова, профессором, лауреатом Государственной премии Леонидом Петровичем Кулёвым,





в 1943 г. была организована кафедра технологии органического синтеза. Будучи разносторонним и талантливым ученым, Л.П. Кулёв организовал в институте новые научные направления по химии и технологии биологически активных соединений, химии красителей, коксохимии, химии полимеров. Два последних направления выделились в кафедру технологии основного органического синтеза, которую возглавил ученик Л.П. Кулёва профессор В.П. Лопатинский. Л.П. Кулёв заведовал кафедрой технологии органического синтеза с 1943 по 1962 г. В этот период на кафедре вначале велись исследования оборонного значения, а затем активные и успешные работы по синтезу новых лекарственных веществ. Были созданы эффективные препараты для лечения эпилепсии *Бензонал* и *Бензобамил*. В 1962 г., после смерти Л.П. Кулёва, кафедру возглавил его ученик, доцент Алексей Григорьевич Печёнкин.

В 1979 г. кафедра органической химии и кафедра технологии органического синтеза были объединены и создана кафедра органической химии и технологии органического синтеза, первым заведующим которой был д.х.н., профессор А.Н. Новиков. В 1984 г. на этом посту его сменил профессор, заслуженный химик РФ, Соросовский профессор Виктор Дмитриевич Филимонов, который является заведующим кафедрой по настоящее время. В 2011 г. кафедра получила новое название – кафедра биотехнологии и органической химии.

Отличительной особенностью кафедры была и остается способность не только приумножать научные достижения, но сохранять духовные ценности и развивать традиции российской интеллигенции. В разное время на кафедре работали замечательные педагоги, которые делились не только знаниями, но и своим пониманием жизни, событий, сопереживали и участвовали в становлении своих подопечных. Кафедра гордится именами своих педагогов: Аристовым Л.И., Васильевой В.П., Гиревой Н.Н., Добычиной Н.С., Ковалёвой Л.Ф., Першиной Л.А., Седовым А.М., Степновой Г.М., Тигнибидиной Л.Г., Халфиной И.Л., Шестеровой А.А., Шмидт Е.В.

За прошедшие 110 лет кафедра обеспечивала фундаментальную подготовку в области органической химии студентов ТПУ. Было подготовлено более 1500 инженеров химиков-технологов для химико-фармацевтической, биохимической и пищевой отраслей промышленности России и стран ближнего зарубежья. Многие из выпускников занимают руководящие посты на предприятиях страны. За время существования кафедры подготовлено более 130 кандидатов наук. Многие из них стали известными учеными и занимают высокие посты во многих вузах Сибири.



Глава 1

КЛАССИФИКАЦИЯ, НОМЕНКЛАТУРА И ИЗОМЕРИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

1.1. Классификация органических соединений

Органические соединения классифицируют по двум основным признакам: строению углеродного скелета и функциональным группам.

По строению углеродного скелета различают ациклические, карбоциклические и гетероциклические соединения.

Ациклические соединения содержат открытую цепь атомов углерода.

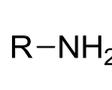
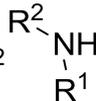
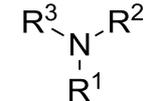
Карбоциклические соединения содержат замкнутую цепь углеродных атомов и подразделяются на алициклические и ароматические. К *алициклическим* относятся все карбоциклические соединения, кроме ароматических. *Ароматические* соединения содержат циклогексатриеновый фрагмент (бензольное ядро).

Гетероциклические соединения содержат циклы, включающие, наряду с атомами углерода, один или несколько гетероатомов.

По природе функциональных групп органические соединения делят на **классы** (табл. 1.1).

Таблица 1.1

Основные классы органических соединений

Функциональная группа	Класс соединений	Общая формула
Отсутствует	Углеводороды	R-H
Галоген- -F, -Cl, -Br, -I (-Hal)	Галогенпроизводные	R-Hal Ar-Hal
Гидроксильная -OH	Спирты и фенолы	R-OH Ar-OH
Алкоксильная -OR	Простые эфиры	R-O-R
Амино- —NH ₂  	Амины	  
Нитро- -NO ₂	Нитросоединения	R-NO ₂

Окончание табл. 1.1

Функциональная группа	Класс соединений	Общая формула
Карбонильная 	Альдегиды и кетоны	
Карбоксильная 	Карбоновые кислоты	
Алкоксикарбонильная 	Сложные эфиры	
Карбоксамидная 	Амиды карбоновых кислот	
Тиольная -SH	Тиолы	R-SH
Сульфо- -SO ₃ H	Сульфокислоты	R-SO ₃ H

1.2. Номенклатура органических соединений

В настоящее время в органической химии общепринятой является **систематическая номенклатура**, разработанная Международным союзом чистой и прикладной химии (IUPAC). Наряду с ней сохранились и используются *тривиальная* и *рациональная* номенклатуры.

Тривиальная номенклатура состоит из исторически сложившихся названий, которые не отражают состава и строения вещества. Они являются случайными и отражают один из признаков: природный источник вещества (молочная кислота, мочеви́на, кофеин), характерные свойства (глицерин, гремучая кислота), способ получения (пировиноградная кислота, серный эфир), имя первооткрывателя (кетон Михлера, углеводород Чичибабина), область применения (аскорбиновая кислота). Преимуществом тривиальных названий является их лаконичность, поэтому употребление некоторых из них разрешено правилами IUPAC.

Систематическая номенклатура является научной и отражает состав, химическое и пространственное строение соединения. Название соединения выражается при помощи сложного слова, составные части которого отражают определенные элементы строения молекулы вещества. В основе правил номенклатуры IUPAC лежат принципы *заместительной номенклатуры*, согласно которой молекулы соединений рассматриваются как производные углеводородов, в которых атомы водорода замещены на другие атомы или группы атомов. При построении названия в молекуле соединения выделяют следующие структурные элементы:

Родона начальная структура – главная углеродная цепь или циклическая структура в карбо- и гетероциклах.

Углеводородный радикал – остаток формульного обозначения углеводорода со свободными валентностями (табл. 1.2).

Характеристическая группа – функциональная группа, связанная с родона начальной структурой или входящая в ее состав (табл. 1.3).

Таблица 1.2

 Названия алканов и алкильных радикалов,
принятых систематической номенклатурой IUPAC

Алкан	Название	Алкильный радикал	Название
CH ₄	Метан	CH ₃ -	Метил
CH ₃ CH ₃	Этан	CH ₃ CH ₂ -	Этил
CH ₃ CH ₂ CH ₃	Пропан	CH ₃ CH ₂ CH ₂ -	Пропил
		$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Изопропил
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₃	<i>n</i> -Бутан	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	<i>n</i> -Бутил
		$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	<i>втор</i> -Бутил
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Изобутан	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Изобутил
		$\begin{array}{c} \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	<i>трет</i> -Бутил
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	<i>n</i> -Пентан	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	<i>n</i> -Пентил
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Изопентан	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Изопентил
		$\begin{array}{c} \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	<i>трет</i> -Пентил
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Неопентан	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Неопентил

Таблица 1.3

Названия характеристических групп
(перечислены в порядке убывания старшинства)

Группа	Название	
	в префиксе	в суффиксе
$-(C)OON^*$	–	-овая кислота
-COOH	Карбокси-	карбоновая кислота
-SO ₃ H	Сульфо-	-сульфоновая кислота
-(CH)=O	Оксо-	-аль
-CHO	Формил-	-карбальдегид
$>(C)=O$	Оксо-	-он
-OH	Гидрокси-	-ол
-SH	Меркапто-	-тиол
-NH ₂	Амино-	-амин
-OR ^{**}	Алкокси-, арокси-	–
-F, -Cl, -Br, -I	Фтор-, хлор-, бром-, иод-	–
-NO ₂	Нитро-	–

* Атом углерода, заключенный в скобки, входит в состав родоначальной структуры.

** Алкокси-группы и все следующие за ними перечисляются в префиксе по алфавиту и не имеют порядка старшинства.

При составлении названия последовательно выполняют следующие правила:

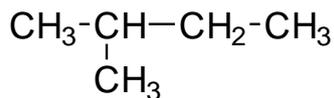
1. Определяют старшую характеристическую группу и указывают ее обозначение в суффиксе (табл. 1.3).

2. Определяют родоначальную структуру по следующим критериям в порядке падения старшинства: а) содержит старшую характеристическую группу; б) содержит максимальное число характеристических групп; в) содержит максимальное число кратных связей; г) имеет максимальную длину. Родоначальную структуру обозначают в корне названия в соответствии с длиной цепи или размером цикла: C₁ – «мет», C₂ – «эт», C₃ – «проп», C₄ – «бут», C₅ и далее – корни греческих числительных.

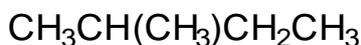
Определяют степень насыщенности и отражают ее в суффиксе: «ан» – нет кратных связей, «ен» – двойная связь, «ин» – тройная связь.

Устанавливают остальные заместители (углеводородные радикалы и младшие характеристические группы) и перечисляют их названия в префиксе в алфавитном порядке.

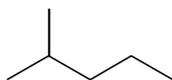
Устанавливают умножающие префиксы – «ди», «три», «тетра», указывающие число одинаковых структурных элементов (при перечислении заместителей в алфавитном порядке не учитываются).



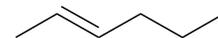
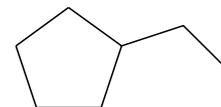
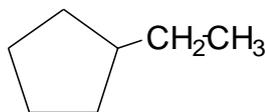
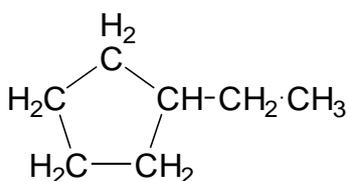
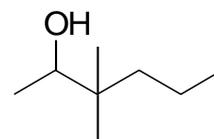
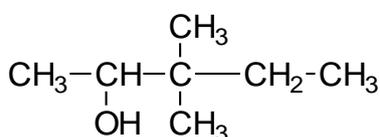
Можно представить её с помощью сокращенной структурной формулы



И наконец, можно изобразить пентан, указывая валентные связи, соединяющие атомы углерода:



Ниже представлены формы записи для 3,3-диметил-2-гексанола, этилциклопентана и 2-пентена:



1.4. Изомерия органических соединений

Способность атомов углерода соединяться в цепи и образовывать циклы приводит к большому количеству соединений, имеющих одинаковый состав, но различное химическое строение.

Изомеры – это вещества, имеющие одинаковый состав и молекулярную массу, но разные физические и химические свойства. Различия в свойствах изомеров обусловлены различиями в их химическом или пространственном строении.

Под **химическим строением** понимают природу и последовательность связей между атомами в молекуле.

Различают два вида изомерии: **структурную** и **пространственную**.

Изомеры, молекулы которых отличаются по химическому строению, называют **структурными изомерами**.

Структурные изомеры могут отличаться:

- по строению углеродного скелета – отражают строение углеродной цепи:



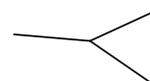
Бутан



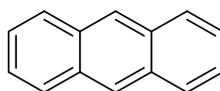
2-метилпропан



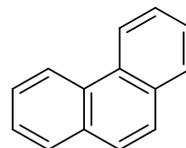
циклобутан



метилциклопропан

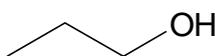


антрацен

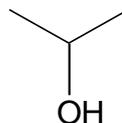


фенантрен

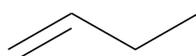
- по положению кратных связей и функциональных групп:



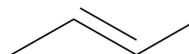
1-пропанол



2-пропанол



1-бутен



2-бутен

- по типу функциональных групп (или межклассовая изомерия) – такие изомеры содержат разные функциональные группы и относятся к различным классам органических соединений, например: алкены изомерны циклоалканам, спирты – простым эфирам и т.д.

C_5H_{10}		
алкен	циклоалканы	
$CH_3-CH=CH-CH_2-CH_3$		
2-пентен	циклопентан	метилциклобутан

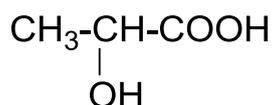
C_2H_6O		C_3H_6O	
<i>спирт</i>	<i>простой эфир</i>	<i>альдегид</i>	<i>кетон</i>
CH_3-CH_2-OH	CH_3-O-CH_3	$CH_3-CH_2-C \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown H \end{matrix}$	$CH_3-C \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} -CH_3$
этанол	диметиловый эфир	пропаналь	пропанон

C_6H_6		$C_3H_6O_2$	
<i>арен</i>	<i>непредельный углеводород</i>	<i>кислота</i>	<i>сложный эфир</i>
	$H_2C=CH-C \equiv C-CH=CH_2$	CH_3CH_2COOH	CH_3COOCH_3
бензол	1,5-гексадиен-3-ин	пропионовая кислота	метилацетат

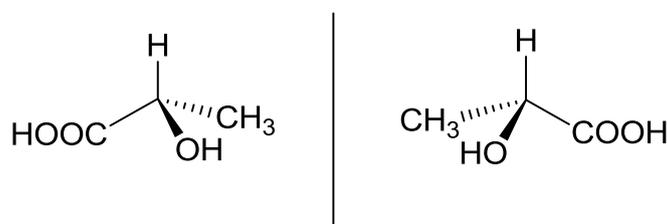
Изомеры, которые отличаются друг от друга пространственным расположением атомов в молекуле, называют **пространственными изомерами**.

Пространственная изомерия (или стереоизомерия) включает типы:

- **оптическая (зеркальная) изомерия**. Оптическая изомерия – один из видов пространственной изомерии. Оптическая изомерия характерна для органических соединений, в молекулах которых атом углерода соединен с четырьмя различными заместителями. Такой атом углерода называется *асимметрическим*, или *хиральным*. Примером соединения с одним асимметрическим атомом углерода является молочная, или 2-гидроксипропановая, кислота:

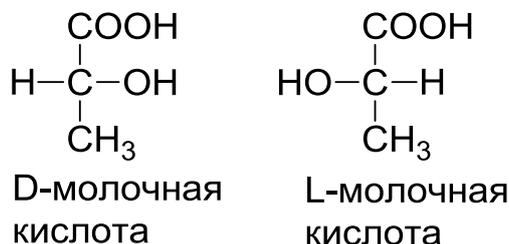


Такую молекулу никакими вращениями в пространстве невозможно совместить с ее зеркальным отображением:



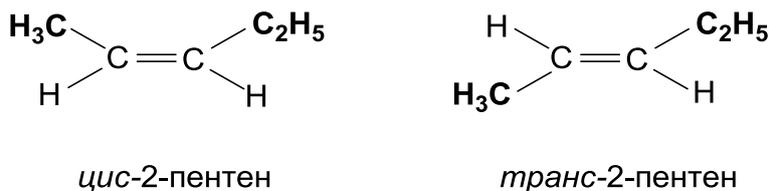
Зеркальная плоскость

Для изображения таких молекул на плоскости используют проекции Фишера:

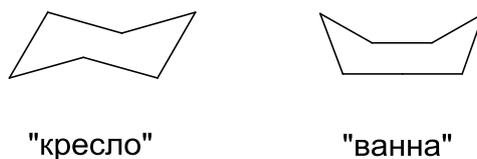


Две молекулы, являющиеся зеркальными отображениями друг друга, называются **энантиомерами**, или **оптическими изомерами**. Энантиомеры отличаются друг от друга только по *оптической активности*, все остальные физические свойства их одинаковы. **Оптическая активность** – это способность асимметрических молекул вращать плоскополяризованный свет. Один из пары энантиомеров вращает плоскость поляризации света *вправо* на определенный угол, второй – *влево* на такой же угол. Химические свойства энантиомеров также одинаковы, за исключением реакций с другими оптически активными соединениями;

- **геометрическая (цис-, транс-изомерия)**. Геометрическая изомерия характерна прежде всего для алкенов. Свободное вращение вокруг двойной связи невозможно. Изомер, у которого два больших заместителя находятся по одну сторону от плоскости двойной связи, называется *цис*-изомером, если по разные стороны – *транс*-изомером:



- **конформационная изомерия**. Конформационные изомеры относятся к динамическим изомерам, т.е. в обычных условиях они легко превращаются друг в друга и выделить их в индивидуальном виде невозможно. Молекулу циклогексана можно представить в виде конформаций:



Глава 2

ХИМИЧЕСКИЕ СВЯЗИ И ВЗАИМНОЕ ВЛИЯНИЕ АТОМОВ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

2.1. Типы химических связей

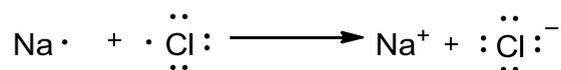
Химическая связь – это силы взаимодействия между атомами или группами атомов, приводящие к образованию молекул, ионов и т.д. По своей природе химическая связь – это электростатические силы. Главную роль при образовании химической связи между атомами играют их *валентные электроны*, т.е. электроны внешнего уровня, наименее прочно связанные с ядром. При переходе от атомного состояния к молекулярному происходит выделение энергии, связанное с заполнением электронами свободных орбиталей внешнего электронного уровня до определенного устойчивого состояния. Существуют следующие виды химических связей:

1. Ионная связь

Химическая связь, основанная на электростатическом притяжении ионов, называется *ионной связью*.

Такая связь возникает при большой разнице в электроотрицательностях связываемых атомов, когда менее электроотрицательный атом почти полностью отдает свои валентные электроны и превращается в катион, а другой, более электроотрицательный атом, эти электроны присоединяет и становится анионом.

Например: хлорид натрия NaCl



Атом натрия имеет 1 электрон на внешнем уровне, а атом хлора – 7 внешних электронов. Они превращаются в ионы Na^+ и Cl^- с завершенными внешними электронными оболочками (по 8 электронов), между которыми возникает электростатическое притяжение, т.е. ионная связь.

Ионная связь не имеет пространственной направленности, т.к. каждый ион связан с некоторым числом противоположных ионов, сила действия которых зависит от расстояния (закон Кулона). Поэтому соединения с ионной связью не имеют молекулярного строения и представляют собой твердые вещества, образующие ионные кристаллические решетки с высокими температурами плавления и кипения; они высокополярны, часто

солеобразны, в водных растворах электропроводны. Соединений с чисто ионными связями практически не существует.

В органических соединениях ионные связи встречаются довольно редко, т.к. атом углерода не склонен терять или приобретать электроны с образованием ионов.

2. Ковалентная связь

Ковалентная связь – это химическая связь, осуществляемая за счет **обобществления** электронных пар. Теорию ковалентной связи предложил в 1916 г. американский ученый Гилберт Льюис. За счет ковалентной связи образуется большинство молекул, молекулярных ионов, свободных радикалов и атомных кристаллических решеток. Обязательным условием образования ковалентной связи является перекрывание атомных орбиталей (АО), на которых расположены валентные электроны. В простейшем случае перекрывание двух АО приводит к образованию двух молекулярных орбиталей (МО): связывающей МО и антисвязывающей (разрыхляющей) МО. Обобществленные электроны располагаются на более низкой по энергии связывающей МО (рис. 2.1).

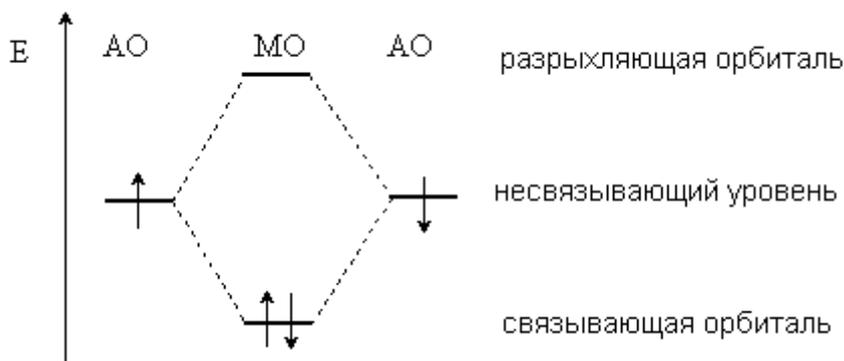


Рис. 2.1. Образование двух МО при перекрывании двух АО

Характерные свойства ковалентной связи – направленность, насыщенность, полярность, поляризуемость – определяют химические и физические свойства органических соединений.

Направленность связи обуславливает молекулярное строение органических веществ и геометрическую форму их молекул. Углы между двумя связями называют *валентными*.

Насыщаемость – способность атомов образовывать ограниченное число ковалентных связей. Количество связей, образуемых атомом, ограничено числом его внешних атомных орбиталей.

Полярность связи обусловлена неравномерным распределением электронной плотности вследствие различий в электроотрицательностях атомов. По этому признаку ковалентные связи подразделяются на *неполярные* и *полярные*.

Поляризуемость связи выражается в смещении электронов связи под влиянием внешнего электрического поля, в том числе и другой реагирующей частицы. Поляризуемость определяется подвижностью электронов. Электроны тем подвижнее, чем дальше они находятся от ядер.

Полярность и поляризуемость ковалентных связей определяет реакционную способность молекул по отношению к полярным реагентам.

3. Семиполярная (или донорно-акцепторная) связь

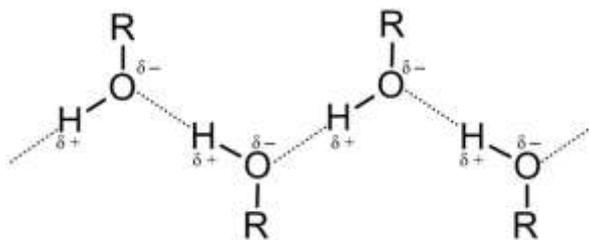
В ряде органических соединений встречаются связи, совмещающие в себе свойства ковалентных и ионных. Типичным примером подобного рода является одна из связей N–O в нитрогруппе. Действительно, если мы изобразим связи в нитроорганическом соединении R–NO₂ с помощью пар валентных электронов с соблюдением требований правила октета, то приходим к следующей структуре:



Эта структура показывает, что связи атома азота с двумя атомами кислорода неравноценны. Если одна из них является типичной двойной ковалентной связью, то во второй, помимо пары валентных электронов, образующих ковалентную связь, имеют место разноименные заряды на атомах азота и кислорода. Таким образом, связь N–O в нитрогруппе является, с одной стороны, ковалентной, а с другой – ионной. Такие связи и называют *семиполярными* (по-русски – полуполярными), или *донорно-акцепторными*.

4. Водородная связь

Водородные связи могут образовываться между **атомом водорода**, связанным с атомом электроотрицательного элемента, и **электроотрицательным элементом**, имеющим свободную пару электронов (O, F, N). Водородная связь обусловлена электростатическим притяжением, которому способствуют малые размеры атома водорода, и отчасти донорно-акцепторным взаимодействием. Обозначается водородная связь несколькими точками:



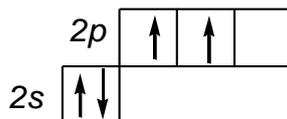
Водородная связь может быть межмолекулярной и внутримолекулярной.

Водородная связь гораздо более слабая, чем ионная или ковалентная, но более сильная, чем межмолекулярное взаимодействие. Водородные связи обуславливают некоторые физические свойства веществ (например, высокие температуры кипения). Особенно распространены водородные связи в молекулах белков, нуклеиновых кислот и других биологически важных соединений, обеспечивая им определенную пространственную структуру (организацию).

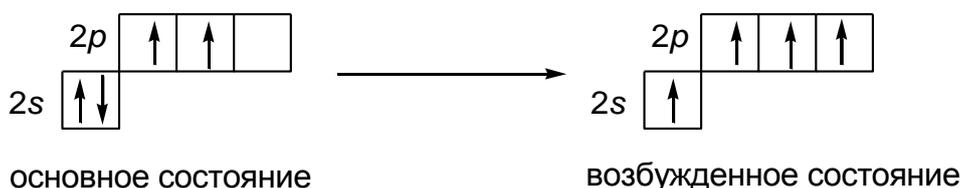
2.2. Электронное строение атома углерода

Электронное строение атома углерода в основном состоянии имеет вид $1s^2 2s^2 2p^2$, т.е. на s -орбитали 1-го энергетического уровня находятся два электрона, на s -орбитали и p -орбиталях 2-го энергетического уровня находятся по два электрона. Следует вспомнить, что **орбиталью**, или **электронным облаком**, называют совокупность положений электрона в атоме, т.е. область пространства, в которой наиболее вероятно нахождение электрона. Форма электронной орбитали может быть различна. Из электронной формулы атома углерода видно, что у него две разновидности орбиталей: s и p . **s -Орбиталь** имеет форму сферы, а **p -орбиталь** – форму гантели или объемной восьмерки. Электроны заполняют орбитали атома в порядке увеличения энергии. Чем ближе к ядру находится орбиталь, тем меньшую энергию имеет электрон, расположенный на ней.

Строение электронной оболочки атома часто изображают с помощью квантовых ячеек. Каждую орбиталь обозначают квадратиком, электроны – стрелками, указывающими различное направление их спина. Квадратики располагают ступеньками. Чем выше ступенька, тем больше энергия электронов, находящихся на данной орбитали. Валентность атома определяется главным образом числом неспаренных электронов на внешнем энергетическом уровне. Электронная конфигурация внешнего энергетического уровня атома углерода имеет вид



В соответствии с приведенной электронно-графической формулой атом углерода может образовать по обменному механизму только две ковалентные связи. Однако в подавляющем большинстве органических соединений углерод четырехвалентен. Это можно объяснить тем, что при образовании химических связей выделяется энергия, достаточная для перехода одного из электронов с $2s$ -орбитали на вакантную $2p$ -орбиталь. Принято говорить, что атом углерода перешел в возбужденное состояние.



Таким образом, атом углерода имеет четыре неспаренных электрона и может образовать четыре ковалентные связи.

2.3. Типы гибридизации атома углерода

В возбужденном состоянии атом углерода четырехвалентен и может присоединить четыре одновалентных атома, таких, например, как атомы водорода. Действительно, простейшим органическим соединением является метан CH_4 .

Логично предположить, что в молекуле метана три связи С–Н образованы перекрыванием p -орбиталей атома углерода и s -орбиталей трех атомов водорода, а четвертая связь – перекрыванием s -орбиталей атомов углерода и водорода. В таком случае одна из связей должна отличаться от остальных по длине и энергии. Экспериментальные данные говорят о том, что в метане все четыре связи С–Н одинаковы. Для объяснения этого факта американский химик Лаймус Полинг предложил теорию гибридизации атомных орбиталей. Согласно этой теории атом углерода не имеет «чистых» s - и p -орбиталей. При образовании химических связей эти орбитали атома углерода усредняются по форме и энергии, превращаясь в четыре новые равноценные орбитали.

Гибридизация – это взаимодействие атомных орбиталей с близкими значениями энергии, сопровождающееся образованием новых «гибридных» орбиталей, одинаковых по форме и энергии.

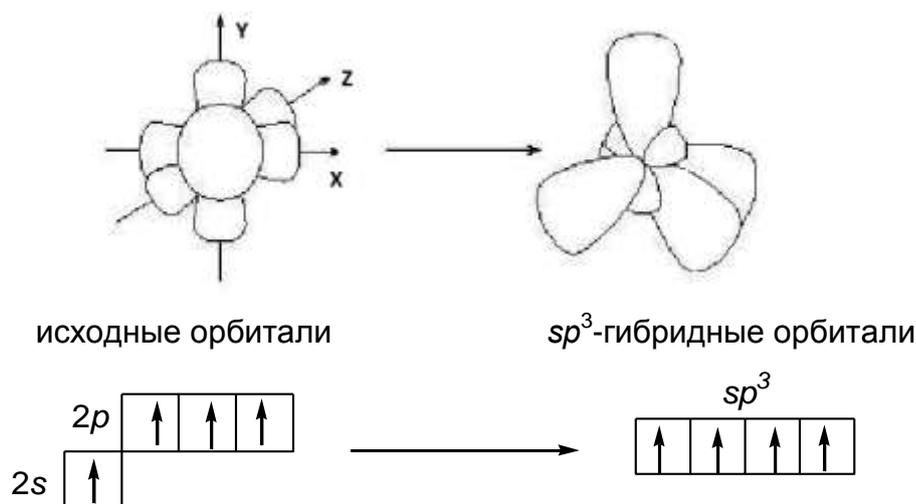
Гибридизация – процесс, требующий затрат энергии, но эти затраты с избытком компенсируются за счет энергии, выделяющейся при образовании большего числа ковалентных связей. Образующиеся «гибридные» орбитали имеют форму ассиметричной гантели и отличаются от исходных орбиталей атома углерода.

Для атома углерода возможно три типа гибридизации:

- sp^3 -гибридизация;
- sp^2 -гибридизация;
- sp -гибридизация.

2.3.1. Гибридизация sp^3 -типа

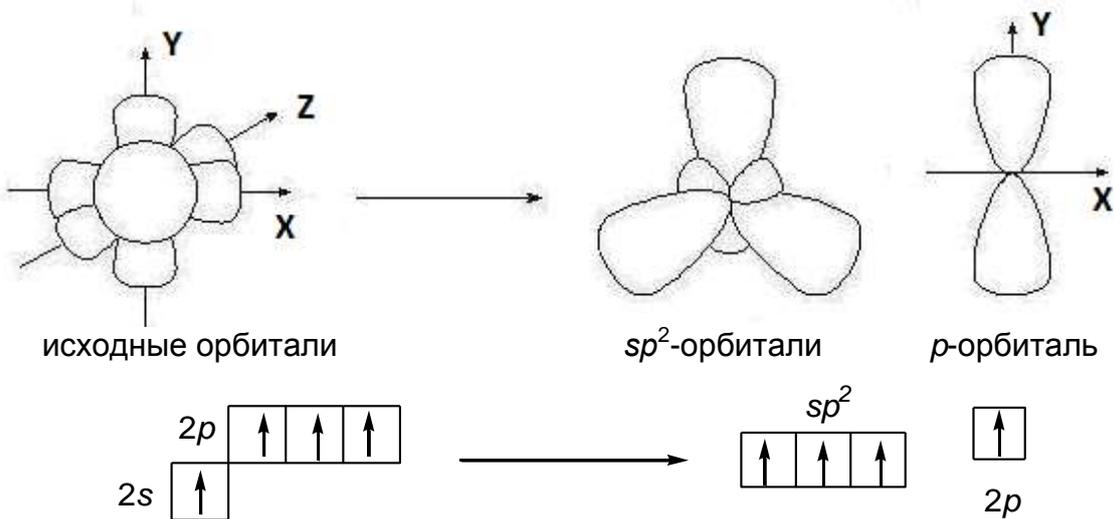
sp^3 -Гибридизация – это комбинация одной s - и трёх p -орбиталей внешнего энергетического уровня и образование четырех новых sp^3 -орбиталей, имеющих форму объёмной восьмёрки с неравноценными сферами:



Каждая sp^3 -орбиталь имеет точку с нулевой электронной плотностью – узел. У всех четырех орбиталей узлы совпадают – в этом месте находится ядро атома. Электронные орбитали испытывают взаимное отталкивание и отклоняются друг от друга в пространстве на максимально возможное расстояние. Их оси направлены к вершинам тетраэдра, в центре которого находится атом углерода, а угол между осями равен $109^\circ 28'$.

2.3.2. Гибридизация sp^2 -типа

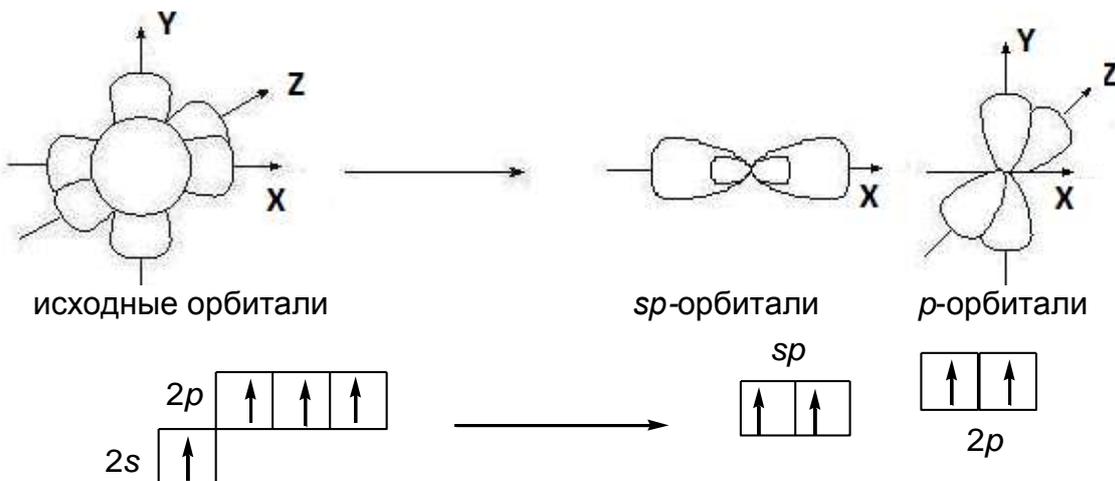
sp^2 -Гибридизация – это комбинация одной s - и двух p -орбиталей внешнего энергетического уровня и образование трех новых sp^2 -орбиталей, имеющих форму объёмной восьмёрки с неравноценными сферами:



Гибридные орбитали лежат в одной плоскости, угол между их осями орбиталей равен 120° . Одна p -орбиталь остается негибридизованной, и её ось перпендикулярна плоскости, в которой расположены оси трех гибридных орбиталей.

2.3.3. Гибридизация sp -типа

sp -Гибридизация – при этом взаимодействуют, выравниваясь по форме и энергии только две орбитали атома углерода: одна s - и одна p -. Образуется две новых sp -орбитали:



Гибридные орбитали лежат на одной прямой, угол между их осями равен 180° , оси двух негибридизованных p -орбиталей взаимно перпендикулярны и перпендикулярны осям sp -орбиталей.

Гибридные орбитали атома углерода способны участвовать в образовании только σ -связей, незатронутые гибридизацией p -орбитали образуют только π -связи. Именно этой особенностью определяется пространственное строение молекул органических веществ.

2.4. Ковалентные σ - и π -связи

σ - и π -Связи различают по симметрии перекрывания орбиталей.

Если линия, соединяющая ядра связанных атомов, проходит через область перекрывания орбиталей, связь называется σ -связью; если область перекрывания лежит в стороне от этой линии – π -связью.

σ -Связи образуются при перекрывании s - s орбиталей атомов (А), p - p орбиталей (В), s - p орбиталей (С) и гибридных орбиталей (рис. 2.2).

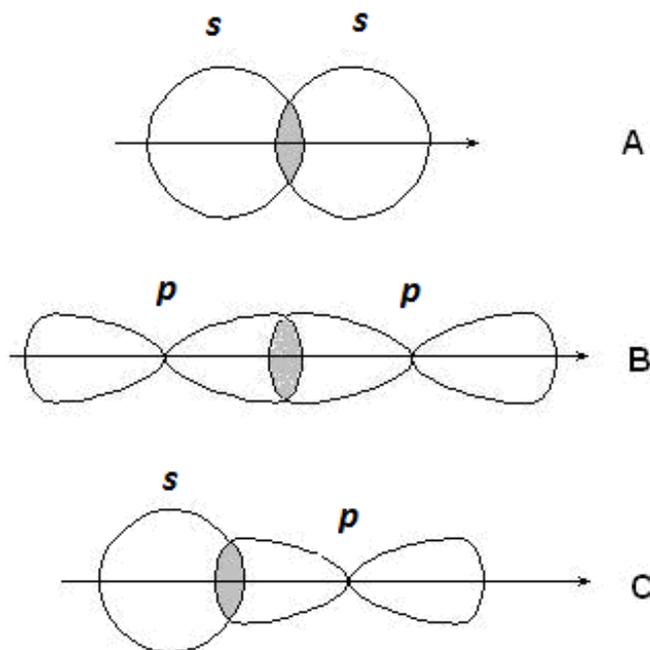
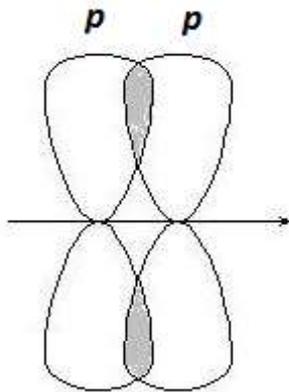


Рис. 2.2. Образование σ -связей

π -Связи образуются при боковом перекрывании p - p орбиталей, оси которых параллельны друг другу (рис. 2.3).

Рис. 2.3. Образование π -связей

В результате такого перекрывания образуются две области повышенной электронной плотности. Ни одна из этих областей не лежит на линии, соединяющей центры ядер двух атомов.

π -Связь менее прочная, чем σ -связь, ее электроны легче подвержены внешнему воздействию. В соединениях с кратными связями только одна из связей является σ -связью, образованная перекрыванием s -, p - или гибридных орбиталей, а остальные – π -связями, образованными перекрыванием негибридизованных p -орбиталей атомов, например, двойная связь, образованная гибридными орбиталями (σ -связь) и не участвующими в гибридизации p -орбиталями (π -связь).

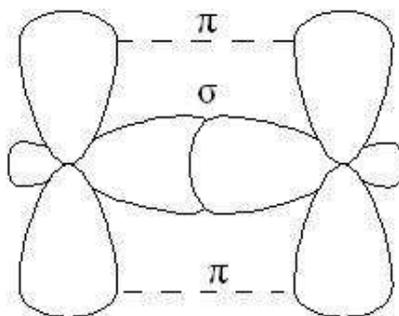


Рис. 2.4. Образование двойной связи

В молекулах алкенов, в частности этилена, орбитали атомов углерода при двойной связи находятся в состоянии sp^2 -гибридизации, все C–H и C–C связи лежат в одной плоскости, перекрывание негибридных p -орбиталей атомов углерода происходит в плоскости, перпендикулярной плоскости σ -связей (рис. 2.4). Иногда эту плоскость называют *плоскостью π -связи*.

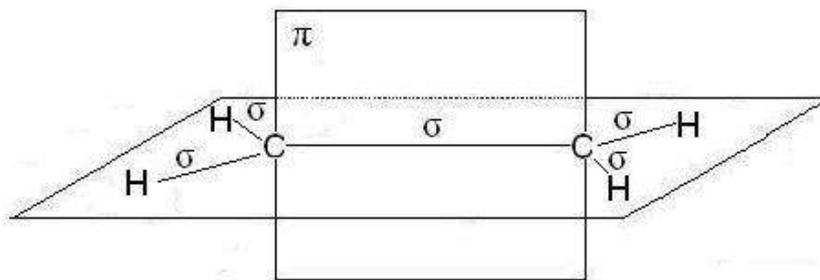


Рис. 2.4. Расположение σ - и π -связей в молекуле этилена

В случае тройной связи, например в молекулах алкинов, орбитали атомов углерода при тройной связи имеют sp -гибридизацию. Две π -связи, образованные перекрыванием негибридных p -орбиталей атомов углерода (по две от каждого из атомов), лежат в двух взаимно перпендикулярных плоскостях (рис. 2.5).

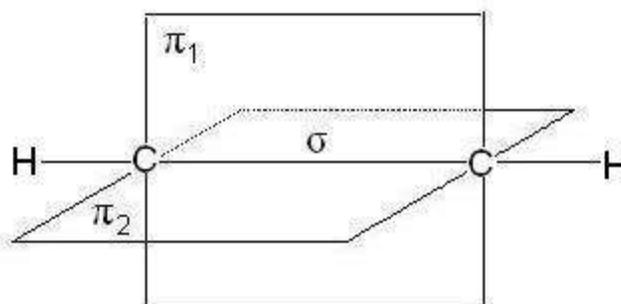


Рис. 2.5. Расположение σ - и двух π -связей в молекуле ацетилена

В табл. 2.1 приведены основные характеристики связей между атомами углерода.

Таблица 2.1

Основные характеристики связей между атомами углерода

Связь	Тип гибридизации	Длина (нм)	Энергия (кДж/моль)
C–C	sp^3	0,154	347
C=C	sp^2	0,134	606
C≡C	sp	0,120	828

2.5. Взаимное влияние атомов в молекуле

Молекула органического соединения представляет собой совокупность атомов, связанных в определенном порядке, как правило, ковалентными связями. При этом связанные атомы могут различаться по величине электроотрицательности. Величины электроотрицательностей в значительной степени определяют такие важнейшие характеристики связи, как *полярность* и *прочность (энергия образования)*. В свою очередь, полярность и прочность связей в молекуле в значительной степени определяют возможности молекулы вступать в те или иные химические реакции.

Электроотрицательность некоторых атомов по Л. Полингу выглядит следующим образом:

Li	Mg	Al	H	C	N	Cl	O	F
1	1,2	1,5	2,1	2,5	3	3	3,5	4

Функциональные группы также отличаются друг от друга по электроотрицательности:

$C \equiv N$	$C \equiv CH$	COOH	CH=O	CF ₃	CCl ₃	CBr ₃	CH ₃
3,4	3,2	2,9	2,8	3	2,9	2,7	2,5

Электроотрицательность атома углерода зависит от состояния его гибридизации. Это связано с долей *s*-орбитали в гибридной орбитали: она меньше у sp^3 - и больше у sp^2 - и sp -гибридизованных атомов.

Все составляющие молекулу атомы находятся во взаимосвязи и испытывают взаимное влияние, поляризуя связи. При этом на атомах появляется частичный заряд: δ^- или δ^+ . Влияние может осуществляться по системе σ -связей (индуктивный эффект), по цепи сопряжения (мезомерный эффект) и через пространство (эффект поля). В настоящее время понятия *индуктивный эффект* и *эффект поля* принято объединять, т.к. считается, что смещение электронной плотности одновременно может происходить по системе σ -связей и через пространство.

Это влияние передается в основном через систему ковалентных связей с помощью так называемых *электронных эффектов*.

Электронными эффектами называют смещение электронной плотности в молекуле под влиянием заместителей.

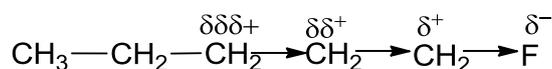
Атомы, связанные полярной связью, несут частичные заряды, обозначаемые греческой буквой δ . Атом, «оттягивающий» электронную плотность σ -связи в свою сторону, приобретает отрицательный заряд δ^- . При рассмотрении пары атомов, связанных ковалентной связью, более электроотрицательный атом называют *электроноакцептором*. Его

партнер по σ -связи соответственно будет иметь равный по величине дефицит электронной плотности, т.е. частичный положительный заряд δ^+ , и будет называться *электронодонором*.

Смещение электронной плотности по цепи s -связей называется индуктивным эффектом и обозначается I .

2.5.1. Индуктивный эффект

Индуктивный эффект (I -эффект) – смещение электронной плотности по цепи σ -связей и через окружающее пространство, которое обусловлено различиями в электроотрицательностях атомов:



Электроотрицательность атома фтора больше, чем атома углерода, поэтому он оттягивает электроны связи на себя, приобретая частичный отрицательный заряд. Соответственно, атом углерода заряжается положительно, его электроотрицательность увеличивается, и он начинает оттягивать на себя пару электронов, связывающую его с соседним атомом углерода, на котором также появляется частичный положительный заряд. Из-за слабой поляризуемости σ -связей I -эффект быстро затухает с удалением от заместителя и через 3–4 связи становится практически равным нулю.

Индуктивный эффект заместителя является **отрицательным ($-I$)**, если заместитель уменьшает электронную плотность на данном атоме углерода, индуцируя на нем частичный положительный заряд δ^+ .

Заместители с отрицательным индуктивным эффектом

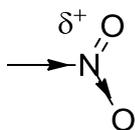
$-I$ -эффект проявляют:

1) заместители, которые содержат атомы с большей электроотрицательностью, чем у углерода в sp^3 -гибридизованном состоянии, – это: $-\text{F}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$, $-\text{OH}$, замещенная OH -группа: $-\text{OR}$ ($-\text{OCH}_3$, $-\text{OC}_2\text{H}_5$ и др.); $-\text{NH}_2$, замещенная аминогруппа: $-\text{NR}$, $-\text{N}(\text{R})_2$, [$-\text{NHCH}_3$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ и др.];

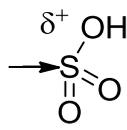
2) положительно **заряженные** ионы:



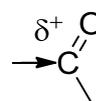
3) **функциональные** группы, которые на ключевом атоме несут частичный положительный заряд:



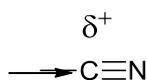
Нитро-
группа



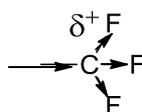
Сульфо-
группа



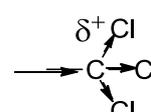
Карбонильная
группа



Нитрильная
группа

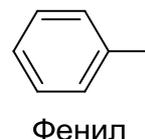
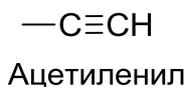


Трифторметильная
группа



Трихлорметильная
группа

4) **углеводородные** радикалы, имеющие атомы углерода в sp - и sp^2 -гибридизованном состоянии.



Сила электроноакцепторного влияния этих групп и атомов зависит, в первую очередь от их электроотрицательности. Поэтому в периодах системы элементов Д.И. Менделеева отрицательный эффект атомов ($-I$) растет слева направо, а в группах уменьшается сверху вниз. Например, в ряду галогенов $-I$ уменьшается от фтора к иоду:



В рядах следующих заместителей $-I$ уменьшается:



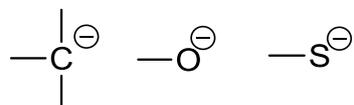
Из-за разницы в электроотрицательности атомов углерода в sp^3 -, sp^2 - и sp -гибридизованном состоянии, ацетиленовая группа обладает большим $-I$ -эффектом, чем винильная, фенильная и алкильная.

Индуктивный эффект заместителя является **положительным (+I)**, если заместитель увеличивает электронную плотность на данном атоме углерода, индуцируя на нем частичный отрицательный заряд δ^- .

Заместители с положительным индуктивным эффектом

+I-эффект проявляют:

1) все отрицательно заряженные ионы:



2) алкильные группы:



3) атомы металлов и неметаллов с меньшей электроотрицательностью, чем у углерода:



Условно атомом, не имеющим ни +I ни -I, принято считать атом водорода ($I_{\text{H}} = 0$).

Графически индуктивный эффект изображают стрелками, направленными по σ -связям от донорной части молекулы к акцепторной.

2.5.2. Мезомерный эффект

Мезомерным эффектом (эффектом сопряжения) называется смещение, распределение или перераспределение электронной плотности в соединениях ненасыщенного характера. Мезомерный эффект наблюдается в тех молекулах, в которых имеется цепочка сопряженных кратных связей или заместитель с неподеленной электронной парой при кратной связи или ароматическом ядре.

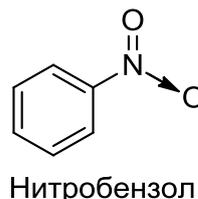
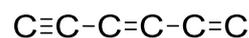
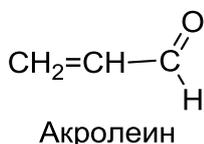
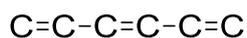
Перераспределение электронной плотности в подобных молекулах происходит значительно сильнее, чем в соединениях, содержащих σ -связи, т.к. оно возникает за счет более подвижных, легко поляризуемых электронов π -связей и p -электронов неподеленных электронных пар гетероатомов. Обязательным условием мезомерии является компланарность системы сопряжения, т.е. атомные p -орбитали или молекулярные π -орбитали должны лежать в одной или параллельных плоскостях.

В отличие от индукционного эффекта мезомерный может передаваться по цепи сопряжения на большие расстояния почти без изменения интенсивности.

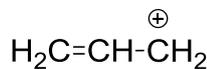
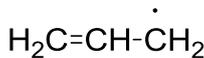
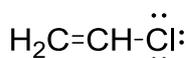
Типы сопряженных систем

Органические соединения находятся в состоянии сопряжения (мезомерии), если во всей молекуле или ее части имеется один из двух перечисленных ниже типов сопряженных систем.

π - π -Сопряженные системы (= – =). Они характеризуются чередованием кратных (двойных или тройных) и простых связей, например:

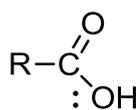


p - π (n - π)-Сопряженные системы. Данный вид сопряжения возникает, если кратная (двойная, тройная) связь отделена одной простой связью от атома, у которого на p -орбитали может находиться 2, 1 или 0 электронов:

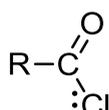


Например:

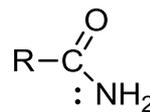
- Нейтральные молекулы:



Карбоновая кислота

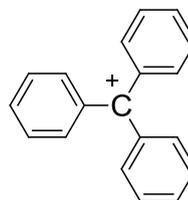
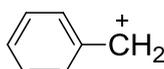
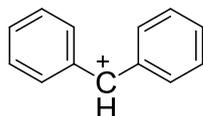


Хлорангидрид кислоты

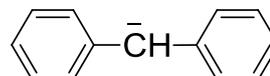
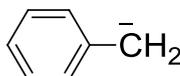


Амид кислоты

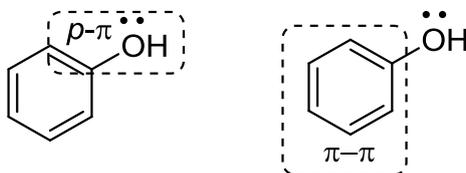
- Карбокатионы:



- Карбанионы:



Нередко в одной молекуле встречается сразу несколько типов сопряжения. Например, в молекуле фенола имеют место π - π - (в бензольном кольце) и p - π -сопряжения:



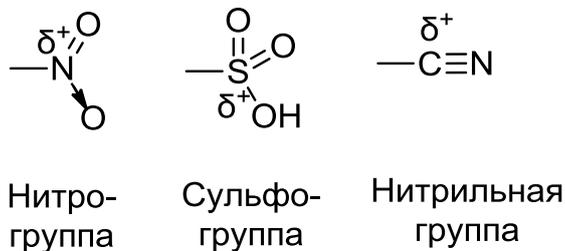
Электронодонорный и электроноакцепторный мезомерный эффекты

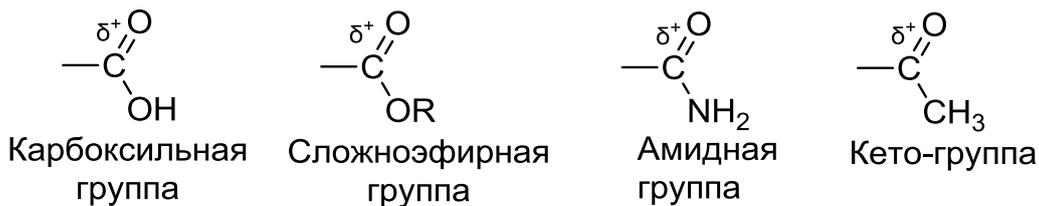
Эффект сопряжения может быть ненаправленным, если все атомы в цепи сопряжения имеют одинаковую электроотрицательность (дивинил, бензол). Если молекула содержит атомы, отличающиеся по электроотрицательности, то мезомерный эффект направлен в сторону более электроотрицательного атома или группы атомов. В этом случае говорят о положительном и отрицательном мезомерных эффектах.

Отрицательным (или **электроноакцепторным**) мезомерным эффектом ($-M$) называется смещение π -электронной плотности в полярной π - π -сопряженной системе от реакционного центра к электроноакцепторной функциональной группе. При этом на функциональной группе электронная плотность увеличивается, а в сопряженной системе — уменьшается.

Заместители с отрицательным мезомерным эффектом

Электроноакцепторный ($-M$)-эффект проявляют заместители, которые понижают электронную плотность в сопряженной системе. Как правило, у таких групп на атоме, связанном с сопряженной системой, нет ни неподеленных электронных пар, ни свободных электронов. К типичным группам с $-M$ -эффектом относятся:



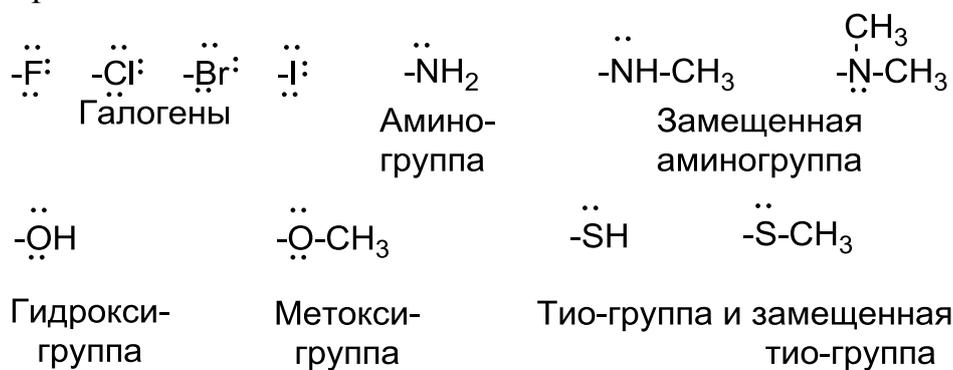


В молекулах с таким типом полярного сопряжения $-M$ -эффект совпадает по направлению с отрицательным индуктивным эффектом ($-I$). Оба эффекта дополняют друг друга.

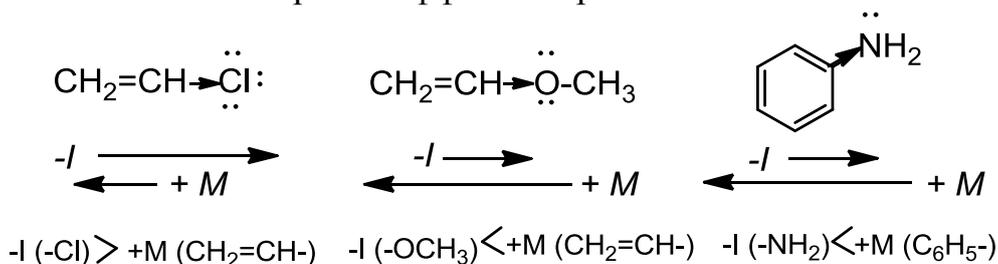
Положительным или электронодонорным мезомерным эффектом ($+M$) называется смещение электронной плотности в молекулах от гетероатома с неподеленной электронной парой по цепочке с p - π -сопряжением на остальную неопредельную часть молекулы (к двойной или тройной связи). В системах с p - π -сопряжением гетероатом выступает в роли донора.

Заместители с положительным мезомерным эффектом

Электронодонорный ($+M$)-эффект проявляют заместители, подающие электронную плотность в сопряженную систему. К ним относятся группы, которые, как правило, связаны с сопряженной системой через атом, обладающий орбиталью с неподеленной парой электронов, например:



Индуктивные ($\pm I$) и мезомерные ($\pm M$) эффекты не зависят друг от друга. Например, молекулах с p - π -сопряжением направление и знаки индуктивного и мезомерного эффектов противоположны.

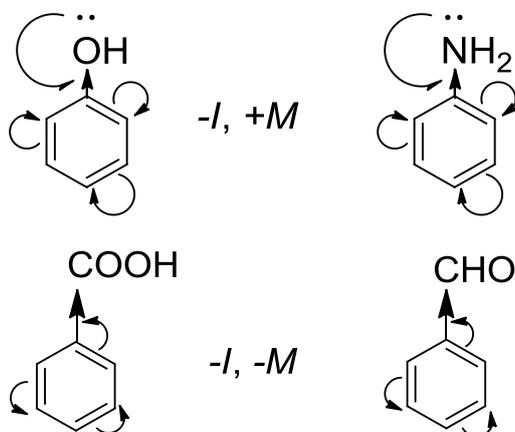


Для групп $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{SH}$ $+M$ -эффект всегда превосходит $-I$ -эффект, но у галогенов отрицательный индуктивный эффект значительно больше $+M$, причем, чем меньше атомный радиус галогена, тем больше его донорное влияние в цепи p - π -сопряжения. В сопряженных системах $+M$ уменьшается от фтора к иоду:



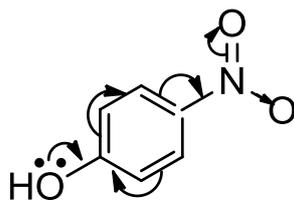
Это объясняется большей термодинамической выгодностью перекрывания близких по размерам p -орбиталей галогена и углерода в sp^2 -гибризованном состоянии.

Графически мезомерный эффект можно изобразить двумя способами:
1) с помощью изогнутых стрелок:



Важно! Стрелка означает смещение электронной пары. Поэтому начало стрелки должно быть либо на неподеленной паре электронов, либо на двойной связи; конец стрелки можно направить либо на атом, либо на связь.

Метод изогнутых стрелок имеет ограничения. Если в случае одновременного действия донорного и акцепторного заместителей в *орто*-, *пара*-положении способ дает достаточно исчерпывающую информацию о распределении электронной плотности в молекуле:



то, при одновременном присутствии двух донорных или двух акцепторных заместителей в *орто*-, *пара*-положениях или донорного и акцепторного в *мета*-положении бензольного кольца, подобную информацию с использованием набора перекрещенных изогнутых стрелок получить затруднительно;

2) с помощью резонансных структур.

С точки зрения теории резонанса для молекул сопряженного характера распределение π - или p -электронной плотности нельзя описать одной структурной формулой. Теория резонанса предлагает это распределение показывать с помощью нескольких структурных формул. Такие формулы называют *резонансными*, или *каноническими*.

Чтобы отличить этот метод изображения формул от других химических процессов, между резонансными структурами ставятся обоюдоострые стрелки (\leftrightarrow). Реальное состояние электронной плотности в молекуле считается гибридным, усредненным сравнительно со всеми резонансными структурами.

Правила написания резонансных структур

1. Резонансные структуры должны иметь одинаковый порядок связи, одинаковое пространственное строение, равное число подвижных электронов.

2. В резонансных структурах только эти подвижные электроны (π - и p -электроны) могут менять свои места, но не атомы.

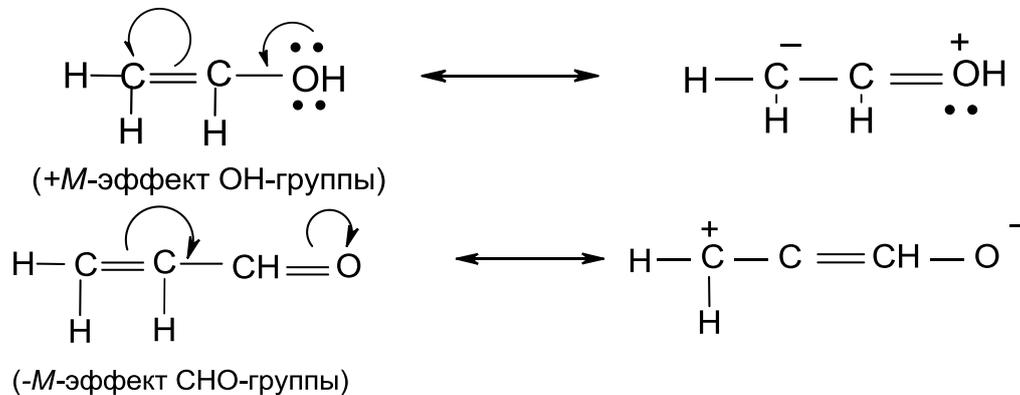
3. Атом углерода во всех резонансных структурах должен оставаться четырехвалентным.

4. Отрицательный заряд должен предпочтительнее находиться на более электроотрицательных атомах.

5. Заряды должны быть сохранены во всех резонансных структурах.

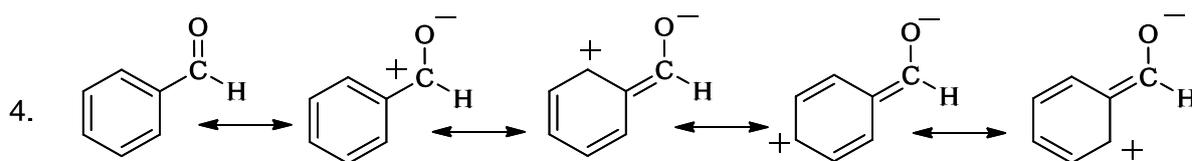
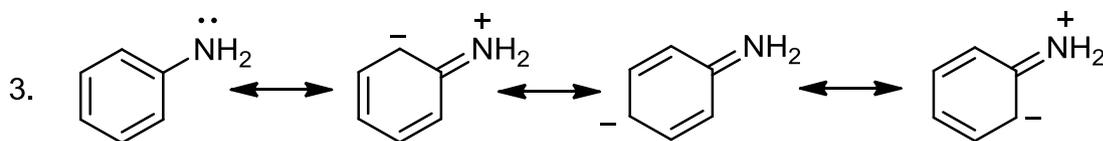
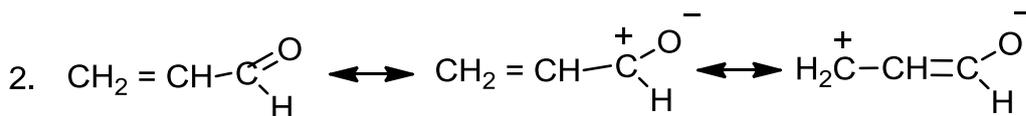
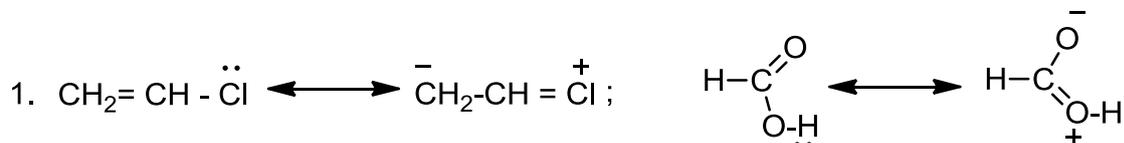
6. Электроны всегда движутся от отрицательного заряда.

При написании резонансных структур сначала перемещают пару π - или p -электронов:



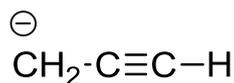
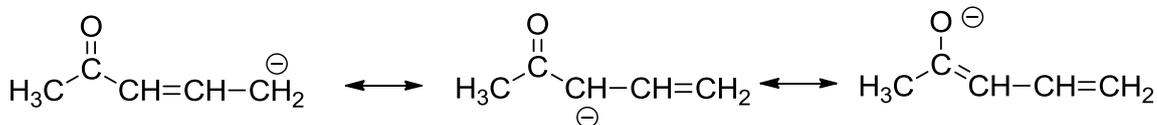
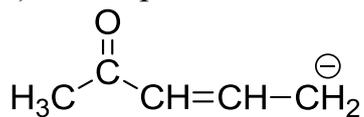
Затем следует новое перемещение π - или p -электронов, если система сопряжения протяженная (примеры 3 и 4).

Примеры написания резонансных структур (с разделенным зарядом) для молекул:

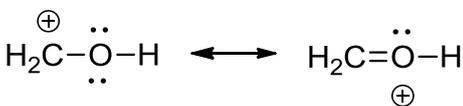
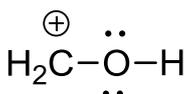
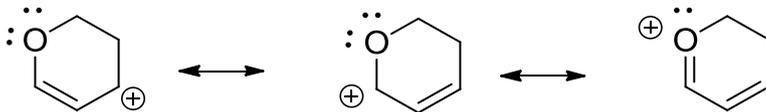
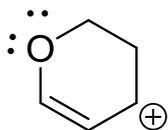


Примеры написания резонансных структур:

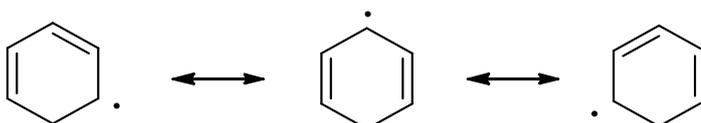
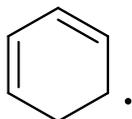
а) для карбаниона:



б) для карбокатиона:

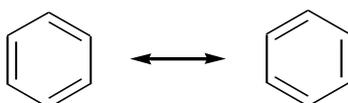


в) для радикала:



Все резонансные структуры являются условностью, реальная электронная структура представляет собой некое среднее состояние между резонансными структурами (гибрид резонансных структур). Каждая резонансная структура вносит свой вклад в описываемую молекулу.

Например, молекула бензола представляет собой гибрид двух резонансных структур Кекуле:

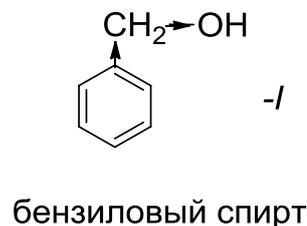
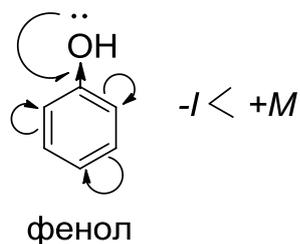


2.5.3. Электронные эффекты заместителей (донор или акцептор?)

Одни и те же заместители могут выступать как в роли донора, так и в роли акцептора, в зависимости от окружения.

Если заместитель подает электронную плотность, то он является **электронодонорным**, если заместитель оттягивает электронную плотность на себя, то он является **электроноакцепторным**. Один и тот же заместитель может проявлять разные электронные эффекты в зависимости от того, с каким радикалом он связан.

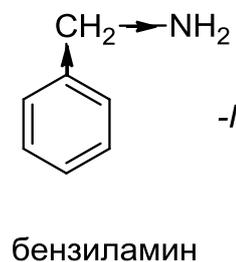
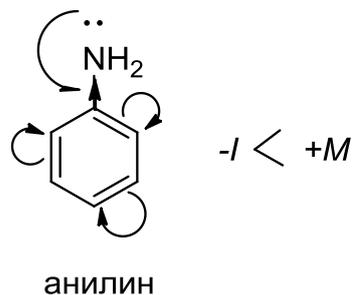
Рассмотрим фенол и бензиловый спирт:



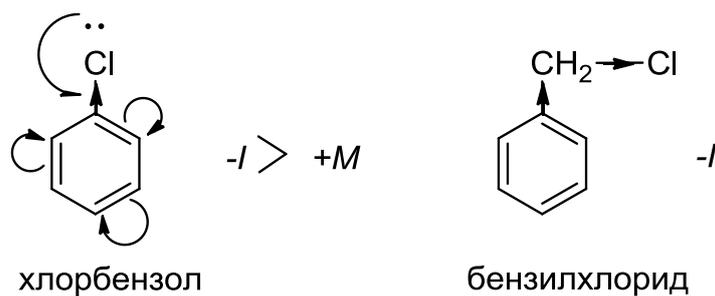
Группа OH в феноле проявляет оба эффекта, причем $+M$ -эффект больше, чем $-I$ -эффект. Следовательно, группа OH в феноле является **электронодонором**.

Группа OH в бензиловом спирте проявляет только $-I$ -эффект ($+M$ -эффекта нет, т.к. нет сопряжения с кольцом). Следовательно, в данном случае группа OH является **электроноакцептором**.

Точно такая же картина будет наблюдаться в случае анилина и бензиламина. В анилине аминогруппа выступает в роли донора, а в бензилаmine – в роли акцептора:



Если говорить о хлорбензоле и хлористом бензиле, то хлор в обоих случаях выступает только как электроноакцептор, поскольку в хлорбензоле положительный мезомерный эффект много меньше отрицательного индукционного:



Электронные эффекты позволяют качественно оценить стабильность тех или иных промежуточных частиц при написании механизмов органических реакций; предсказать или объяснить направление реакции; сравнить по силе кислоты и основания.

Глава 3

ОРГАНИЧЕСКИЕ КИСЛОТЫ И ОСНОВАНИЯ

В настоящее время существуют две основных теории кислот и оснований: теория Бренстеда и теория Льюиса.

3.1. Протонная теория кислот и оснований Бренстеда

Кислоты Бренстеда – это соединения, способные отдавать протон (доноры протона).

Основания Бренстеда – это соединения, способные присоединять протон (акцепторы протона). Для взаимодействия с протоном основание должно иметь свободную пару электронов или электроны π -связи.

Кислоты и основания образуют сопряженные кислотно-основные пары, например:



В общем виде –



Кислоте 1 (CH_3COOH) соответствует сопряженное основание 1 (CH_3COO^-).

Сила кислоты HA будет зависеть от силы основания :B . Поэтому для создания единой шкалы силу кислот и оснований Бренстеда определяют относительно воды, которая является амфотерным соединением и может проявлять и кислотные, и основные свойства.

Сила кислот определяется константой равновесия их взаимодействия с водой как основанием, например:

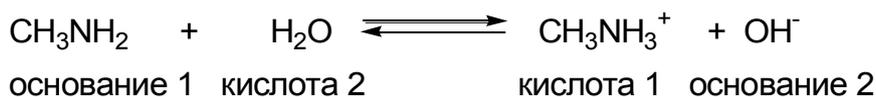


Так как в разбавленных растворах $[\text{H}_2\text{O}] = \text{const}$, то ее можно внести в константу равновесия, которую называют **константой кислотности**:

$$K_a = K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

На практике чаще пользуются величинами $pK_a = -\lg K_a$. Чем меньше величина pK_a , тем сильнее кислота.

Сила оснований определяется константой равновесия взаимодействия их с водой как кислотой:



$$K_b = \frac{[\text{CH}_3\text{NH}_3^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{NH}_2]} \text{ – константа основности.}$$

Для сопряженных кислоты и основания $K_a K_b = K_w$. Таким образом, в сопряженной кислотно-основной паре чем сильнее кислота, тем слабее основание и наоборот. Силу основания чаще выражают не константой основности, а константой кислотности сопряженной кислоты. Например, для основания CH_3NH_2 величина K_{BH}^+ – это константа кислотности сопряженной кислоты CH_3NH_3^+ :



$$K_a(\text{CH}_3\text{NH}_3^+) = \frac{[\text{CH}_3\text{NH}_2] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{NH}_3^+]} = K_{BH}^+(\text{CH}_3\text{NH}_2)$$

На практике чаще пользуются величиной $pK_{BH}^+ = -\lg K_{BH}^+$. Чем больше величина pK_{BH}^+ , тем сильнее основание.

3.1.1. Классификация органических кислот и оснований

Кислоты и основания Бренстеда классифицируют по природе атома при кислотном или основном центре.

В зависимости от природы элемента, с которым связан протон, различают четыре основных типа органических кислот Бренстеда:

- O–H-кислоты – вода, карбоновые кислоты, спирты, фенолы;
- S–H-кислоты – тиолы, тиофенолы;
- N–H-кислоты – амины, амиды, имиды;
- C–H-кислоты – углеводороды и их производные.

В зависимости от природы атома, к неподеленной паре электронов которого присоединяется протон, органические основания Бренстеда делят на три основных типа:

- аммониевые основания – амины, нитрилы, азотсодержащие гетероциклические соединения;
- оксониевые основания – спирты, простые эфиры, альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты и их функциональные производные;
- сульфониевые основания – тиолы, сульфиды.

Особый тип оснований Бренстеда представляют π -основания, в которых центром основности являются электроны π -связи (алкены, арены).

3.1.2. Влияние структурных факторов на относительную силу кислот и оснований

Сила кислоты или основания определяется положением равновесия кислотного-основного взаимодействия и зависит от разности свободных энергий исходных и конечных соединений. Поэтому факторы, которые стабилизируют сопряженное основание в большей степени, чем кислоту, увеличивают кислотность и уменьшают основность. Факторы, стабилизирующие преимущественно кислоту по сравнению с основанием, действуют в противоположном направлении. Поскольку сопряженные основания, как правило, несут отрицательный заряд, то увеличению кислотности способствуют факторы, стабилизирующие анион.

Влияние строения на силу кислот и оснований

Кислоты Бренстеда

Сила кислоты зависит от природы атома при кислотном центре и от его структурного окружения.

Для оценки относительной силы кислот важны такие характеристики атома при кислотном центре, как его электроотрицательность и поляризуемость.

При прочих равных условиях для элементов одного периода с ростом электроотрицательности атома кислотность соединений увеличивается, т.к. высокая электроотрицательность атома при кислотном центре стабилизирует образующийся при отщеплении протона анион. Так, кислотность уменьшается в ряду

ОН-кислоты > NH-кислоты > СН-кислоты

	$\text{CH}_3\text{O}-\text{H}$	$\text{CH}_3\text{NH}-\text{H}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{H}$
pK_a	16	30	40

Электроотрицательность атома зависит не только от его природы, но и от типа гибридизации и возрастает по мере увеличения *s*-характера гибридных орбиталей. Параллельно возрастает кислотность соединений:

	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-H}$	$\text{CH}_2=\text{CH-H}$	$\text{CH}\equiv\text{C-H}$
pK_a	40	36	25

Для элементов одной подгруппы с возрастанием заряда ядра кислотность соединений увеличивается:

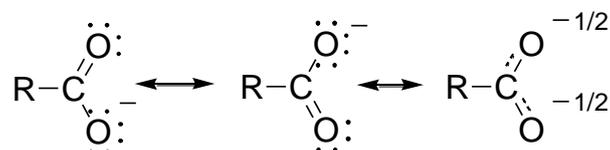
ОН-кислоты < SH-кислоты

	$\text{CH}_3\text{O-H}$	$\text{CH}_3\text{S-H}$
pK_a	16,0	10,5

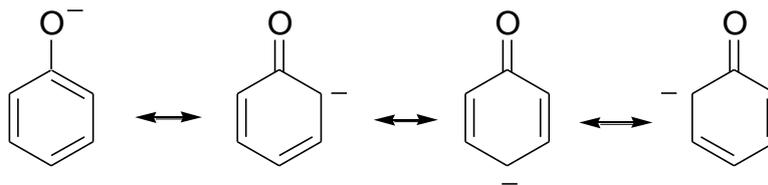
Увеличение кислотности соединений, несмотря на снижение электроотрицательности атомов в подгруппе, связано с увеличением их поляризуемости по мере возрастания радиуса атома. Большая поляризуемость атома способствует лучшей делокализации отрицательного заряда и повышению стабильности сопряженного основания.

При одинаковой природе атома при кислотном центре сила кислоты определяется его структурным окружением. Увеличению силы кислоты способствует делокализация отрицательного заряда в сопряженном основании (анионе) и его рассредоточение на большем количестве атомов.

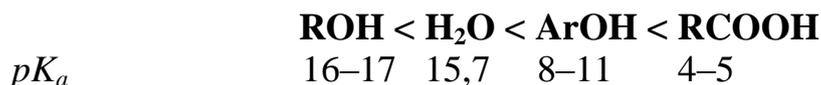
Так, карбоновые кислоты – одни из самых сильных органических кислот. Их сила обусловлена стабилизацией карбоксилат-аниона за счет делокализации отрицательного заряда в сопряженной системе. В результате отрицательный заряд в карбоксилат-анионе рассредоточен между двумя атомами кислорода, а обе связи C–O абсолютно равноценны:



Фенолы являются более сильными кислотами, чем спирты, за счет резонансной стабилизации фенолят-аниона, отрицательный заряд которого делокализован по ароматическому кольцу:



В результате по силе органические OH-кислоты и вода могут быть расположены в следующий ряд:



Введение заместителя в связанный с кислотным центром углеводородный радикал влияет на силу кислоты. Электроноакцепторные заместители увеличивают, а электронодонорные уменьшают кислотность. Влияние электроноакцепторных заместителей связано с их способностью делокализовать отрицательный заряд и тем самым стабилизировать сопряженное основание (анион). Влияние электронодонорных заместителей, напротив, приводит к дестабилизации аниона.

Электроноакцепторные заместители увеличивают силу алифатических и ароматических карбоновых кислот, электронодонорные заместители действуют в противоположном направлении:

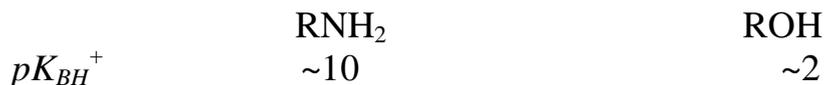
Кислота	Cl-CH ₂ -COOH	H-COOH	CH ₃ -COOH
<i>pK_a</i>	2,8	3,7	4,7
Кислота	 +M > -I		 -M и -I
<i>pK_a</i>	4,47	4,2	3,43

Аналогичное влияние оказывают заместители на кислотность спиртов и фенолов.

Основания Бренстеда

При одинаковом структурном окружении для элементов одного периода с ростом электроотрицательности атома при основном центре основность соединений уменьшается:

аммониевые основания > оксониевые основания



Снижение основности связано с тем, что более электроотрицательный атом прочнее удерживает неподеленную пару электронов, которую он должен отдать на образование связи с протоном.

Увеличение *s*-характера гибридных орбиталей приводит к снижению основности:

Амин			$H_3C-C\equiv N:$
pK_{BH^+}	11,2	5,2	4,3

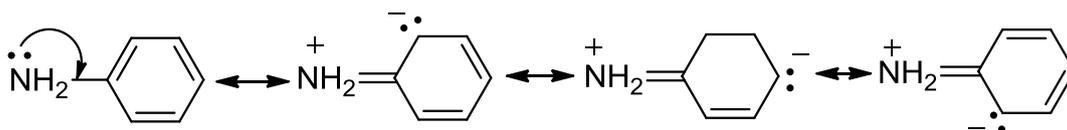
Для элементов одной подгруппы с возрастанием заряда ядра основность уменьшается:

оксониевые основания > сульфониевые основания

Введение электронодонорных заместителей увеличивает, а введение электроакцепторных – понижает основность. Так, электронодонорные заместители увеличивают основность алифатических и ароматических аминов, увеличивая склонность электронной пары азота к атаке протона. Электроакцепторные заместители, напротив, снижают электронную плотность неподеленной пары электронов азота и делают ее менее восприимчивой для атаки протоном:

Амин	$CF_3 \leftarrow \ddot{N}H_2$	$\ddot{N}H_3$	$CH_3 \rightarrow \ddot{N}H_2$
pK_{BH^+}	9,2	10,6	10,7

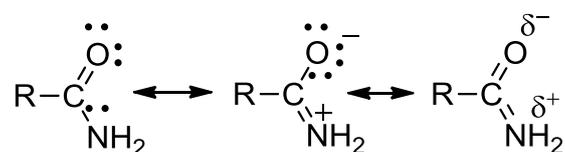
Если свободная пара электронов азота находится в сопряжении с двойной связью или ароматическим кольцом, основность снижается. Так, в анилине свободная пара электронов азота сопряжена с ароматическим кольцом.



Протонирование анилина приводит к нарушению сопряжения и энергетически менее выгодно, чем протонирование алифатических аминов.

Амин	$\text{CH}_3 \longrightarrow \ddot{\text{N}}\text{H}_2$	$\ddot{\text{N}}\text{H}_2$ —	— $\ddot{\text{N}}\text{H}$ —
pK_{BH^+}	10,7	4,6	0,9

Амиды карбоновых кислот являются очень слабыми основаниями из-за сопряжения пары электронов азота с карбонильной группой. В результате атом азота приобретает частичный положительный, а атом кислорода – частичный отрицательный заряд, и протонирование амидов происходит, как правило, по атому кислорода:



Основность азотсодержащих гетероциклических соединений также определяется доступностью пары электронов азота для атаки протона. Высокой основностью обладают насыщенные азотсодержащие гетероциклы, в которых атом азота находится в состоянии sp^3 -гибридизации. Основность пиридинового атома азота (sp^2 -гибридизация) – ниже. Наконец, пиррольный атом азота практически лишен основных свойств, т.к. его протонирование означает разрушение ароматической гетероциклической системы:

Амин			
pK_{BH^+}	11,27	5,2	-0,3

3.2. Кислоты и основания Льюиса

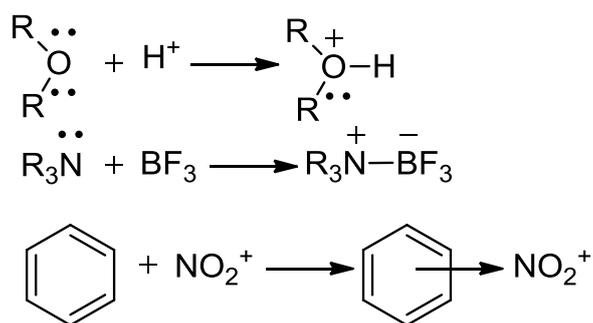
Дж. Льюисом была предложена более общая теория кислот и оснований.

Основания Льюиса – это доноры пары электронов (спирты, алкоголят-анионы, простые эфиры, амины и т.д.).

Кислоты Льюиса – это акцепторы пары электронов, т.е. соединения, имеющие вакантную орбиталь (ион водорода и катионы металлов: H^+ , Ag^+ , Na^+ , Fe^{2+} ; галогениды элементов второго и третьего периодов BF_3 , AlCl_3 , FeCl_3 , ZnCl_2 ; галогены; соединения олова и серы: SnCl_4 , SO_3).

Таким образом, основания Бренстеда и Льюиса – это одни и те же частицы и молекулы. Однако основность по Бренстеду есть способность присоединять только протон, в то время как основность по Льюису – понятие более широкое и означает способность к взаимодействию с любой частицей, имеющей низколежащую свободную орбиталь.

Кислотно-основное взаимодействие по Льюису есть донорно-акцепторное взаимодействие, и любую гетеролитическую реакцию можно представить как взаимодействие кислоты и основания Льюиса:



Единой шкалы для сравнения силы кислот и оснований Льюиса не существует, т.к. их относительная сила будет зависеть от того, какое вещество взято за стандарт (для кислот и оснований Бренстеда таким стандартом является вода). Для оценки легкости протекания кислотно-основного взаимодействия по Льюису Р. Пирсоном была предложена качественная теория «жестких» и «мягких» кислот и оснований.

Жесткие основания обладают высокой электроотрицательностью и низкой поляризуемостью. Они трудно окисляются. Их высшие занятые молекулярные орбитали (ВЗМО) имеют низкую энергию.

Мягкие основания имеют низкую электроотрицательность и высокую поляризуемость. Они легко окисляются. Их высшие занятые молекулярные орбитали (ВЗМО) имеют высокую энергию.

Жесткие кислоты имеют высокую электроотрицательность и низкую поляризуемость. Они трудно восстанавливаются. Их низшие свободные молекулярные орбитали (НСМО) имеют низкую энергию.

Мягкие кислоты обладают низкой электроотрицательностью и высокой поляризуемостью. Они легко восстанавливаются. Их низшие свободные молекулярные орбитали (НСМО) имеют высокую энергию.

Самая жесткая кислота – H^+ , самая мягкая – CH_3Hg^+ . Наиболее жесткие основания – F^- и OH^- , наиболее мягкие – I^- и H^- .

Глава 4

КЛАССИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ И РЕАГЕНТОВ

Существуют разные системы классификации органических реакций, которые основаны на различных признаках. Среди них можно выделить классификации по *конечному результату* реакции и по *механизму* ее протекания.

4.1. Классификация по конечному результату

Конечный результат реакции выражается стехиометрическим уравнением, которое отражает ее внешние признаки, например: образование одного нового соединения из двух или нескольких исходных, замещение одного фрагмента молекулы на другой, перераспределение связей между атомами в молекуле и т.д. По стехиометрическому результату различают:

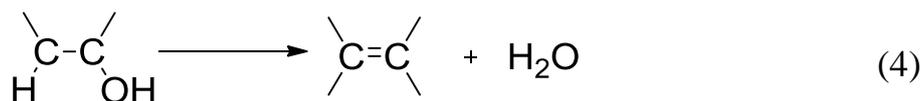
1) реакции присоединения – символ *A* или *Ad* (от англ. *addition* – присоединение). К ним относятся реакции присоединения различных реагентов к кратным связям. Например:



2) реакции замещения – символ *S* (от англ. *substitution* – замещение), например:

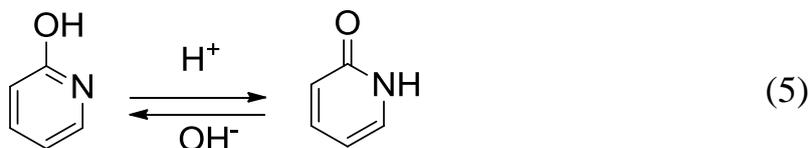


3) реакции элиминирования – символ *E* (от англ. *elimination* – отщепление). Эти реакции приводят к образованию соединений с кратными связями – двойными и тройными, например:



4) перегруппировки или изомеризации. Эти реакции чрезвычайно характерны для органических соединений, при них изменяется порядок

связывания атомов в молекулах, но сохраняется их число. Эти реакции, как правило, обратимы, например:



Классификация по конечному результату основана на формальных признаках, т.к. стехиометрическое уравнение, как правило, не отражает механизм реакции. Любая реакция состоит из элементарных актов химического взаимодействия. Простые реакции состоят из однотипных элементарных актов и включают одну элементарную стадию. Сложные реакции состоят из разнотипных элементарных актов и включают несколько элементарных стадий. Под механизмом реакции понимают совокупность элементарных стадий, через которые протекает реакция, и характер этих стадий (способ разрыва и образования связей, природа реагентов и интермедиатов).

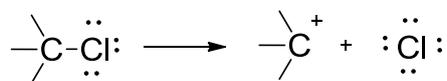
4.2. Классификация по типу разрыва связей и типу реагента

Элементарные реакции, в зависимости от типа разрыва связей, делят на три основных типа:

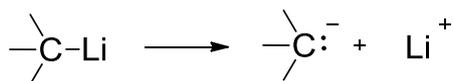
- **Гетеролитические реакции** – реакции, в которых разрыв связи происходит несимметрично, так что пара электронов связи остается у одного из образующихся фрагментов.



В ходе таких реакций часто образуются ионные интермедиаты (промежуточные частицы) – карбокатионы и карбанионы. Например:



карбокатион



карбанион

Карбокатионы представляют собой положительно заряженные частицы с тремя заместителями при центральном атоме углерода, имеющем одну вакантную несвязывающую орбиталь.

Карбанионы – отрицательно заряженные частицы с тремя заместителями при центральном атоме углерода, имеющем несвязывающую орбиталь с парой электронов.

• **Гомолитические реакции** – реакции, в которых разрыв связи происходит симметрично, так что каждому из образующихся фрагментов отходит по одному электрону:



В ходе гомолитических реакций в качестве интермедиатов образуются свободные радикалы – частицы, содержащие неспаренный электрон, например:



Свободные радикалы

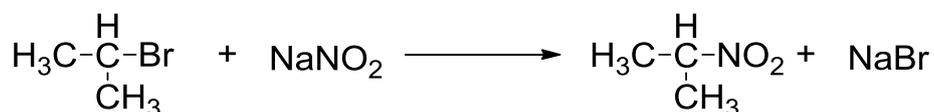
• **Синхронные реакции** – это особый тип реакций, в которых разрыв старых и образование новых связей происходят одновременно за счет согласованного перемещения электронов в циклическом комплексе. Это реакции, в которых две или несколько ненасыщенных молекул соединяются с образованием одного циклического продукта и происходит общее уменьшение кратности связей. Примером таких реакций может служить реакция Дильса – Альдера:



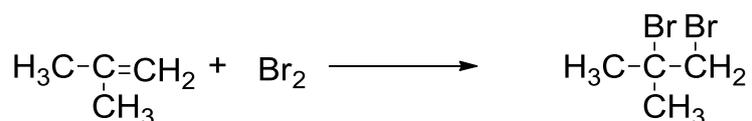
Взаимодействующие в органической реакции вещества подразделяют на **реагент** и **субстрат**. При этом считается, что реагент атакует субстрат. Субстратом, как правило, считают молекулу, которая предоставляет атом углерода для новой связи. Например, в реакции (1) алкен является субстратом, а молекула брома – реагентом. По типу реагента реакции делятся на электрофильные (*E*), нуклеофильные (*N*) и радикальные (*R*).

В нуклеофильных реакциях реагент (нуклеофил) имеет на одном из атомов свободную пару электронов и является нейтральной молекулой (H_2O , ROH , NH_3 , RNH_2) или анионом (Hal^- , OH^- , RO^- , RS^- , $RCOO^-$, R^- , CN^- и др.). Все нуклеофилы – основания Льюиса. Нуклеофил атакует в субстрате атом с наименьшей электронной плотностью (т.е. с частичным или полным положительным зарядом). При этом новая связь обра-

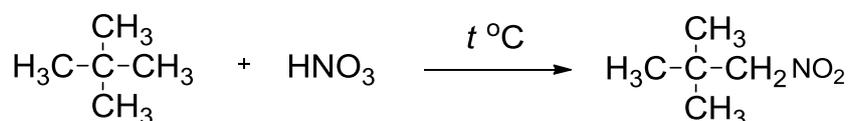
зуются за счет электронной пары нуклеофила, а старая претерпевает гетеролитический разрыв. Примером нуклеофильной реакции может служить нуклеофильное замещение (символ S_N) у насыщенного атома углерода:



В электрофильных реакциях атакующий реагент (электрофил) имеет вакантную орбиталь и является нейтральной молекулой с полярными или легко поляризуемыми связями (SO_3 , BF_3 , Cl_2) или катионом (H^+ , Br^+ , CH_3^+ , NO_2^+ и др.). Все электрофилы – кислоты Льюиса. Электрофил атакует в субстрате атом с наибольшей электронной плотностью, причем старая связь претерпевает гетеролитический распад, а образование новой связи происходит за счет пары электронов субстрата. Пример электрофильной реакции – электрофильное присоединение (символ Ad_E) к $\text{C}=\text{C}$ связи:



В радикальных реакциях реагент имеет неспаренный электрон и является свободным радикалом (Cl^\cdot , $\text{C}_2\text{H}_5^\cdot$ и др.). В ходе радикальных реакций связь в субстрате разрывается гомолитически, а новая связь образуется за счет неспаренного электрона свободного радикала и одного из электронов старой связи. Примером радикальных реакций может служить радикальное замещение (символ S_R) в алканах:

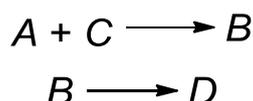


В зависимости от числа частиц, участвующих в элементарных реакциях, различают мономолекулярные и бимолекулярные реакции. Часто разные способы классификации используют в сочетании друг с другом. Например, далее будут рассмотрены реакции мономолекулярного и бимолекулярного нуклеофильного замещения (символы S_{N1} и S_{N2}), мономолекулярного и бимолекулярного элиминирования (символы $E1$ и $E2$) и др.

Лишь незначительное число органических реакций являются элементарными. Большинство из них являются сложными и состоят из нескольких последовательных или параллельных элементарных стадий.

4.3. Последовательные реакции

В последовательных реакциях продукт одной элементарной реакции является исходным веществом для другой, например:



В ходе таких реакций образуются промежуточные соединения (интермедиаты), которые не входят в суммарное уравнение. В приведенной реакции таким интермедиатом является *B*. Интермедиаты в органических реакциях – это, как правило, высокореакционноспособные частицы – карбокатионы, карбанионы, свободные радикалы. Энергетическая диаграмма реакции, протекающей через образование интермедиата, представлена на рис. 4.1.

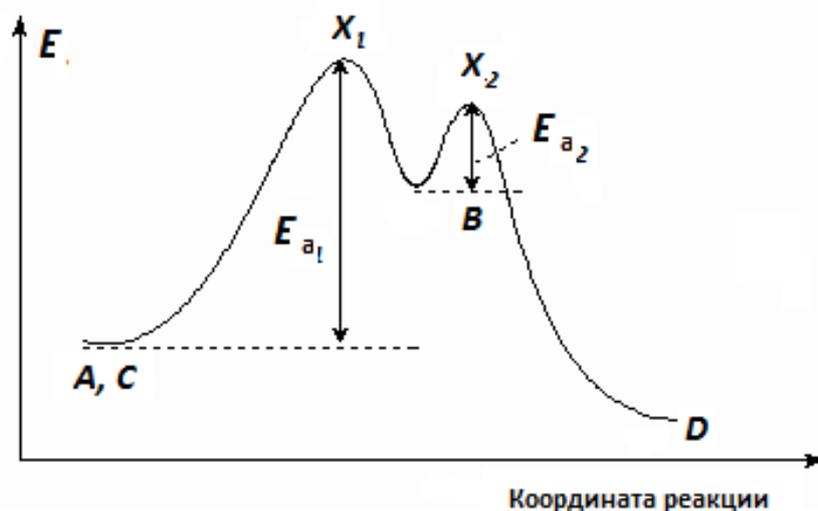


Рис. 4.1. Энергетическая диаграмма реакции, протекающей через образование интермедиата

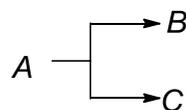
Энергетическая диаграмма содержит два максимума, которые соответствуют переходным состояниям X_1 и X_2 . Образование интермедиата *B* протекает через переходное состояние X_1 , которому соответствует достаточно высокая энергия активации E_{a1} . Благодаря высокой реакционной способности интермедиат *B* с небольшой энергией активации E_{a2} (переходное состояние X_2) превращается в стабильный конечный про-

дукт *D*. Таким образом, стадия образования интермедиата является медленной (лимитирующей) и определяет скорость процесса в целом.

Выделение в механизме реакций стадии, определяющей скорость, имеет принципиальное значение, поскольку все факторы, влияющие на эту стадию, аналогичным образом влияют на скорость реакции в целом. При оценке влияния различных факторов на скорость реакции оценивают их влияние на энергии исходного и переходного состояний стадии, определяющей скорость. Факторы, стабилизирующие переходное состояние в большей степени, чем исходное, уменьшают энергию активации и увеличивают скорость реакции, и наоборот. Переходные состояния имеют практически нулевое время жизни, поэтому их структуру нельзя определить экспериментально. Она может быть оценена теоретически, путем сравнения их с реальными частицами, близкими к ним по энергии. Такими частицами могут быть интермедиаты, которые можно рассматривать как модели переходных состояний.

4.4. Параллельные реакции. Кинетический и термодинамический контроль

В параллельных (конкурирующих) реакциях из одних и тех же реагентов образуются разные продукты.



Энергетическая диаграмма такого процесса приведена на рис. 4.2.

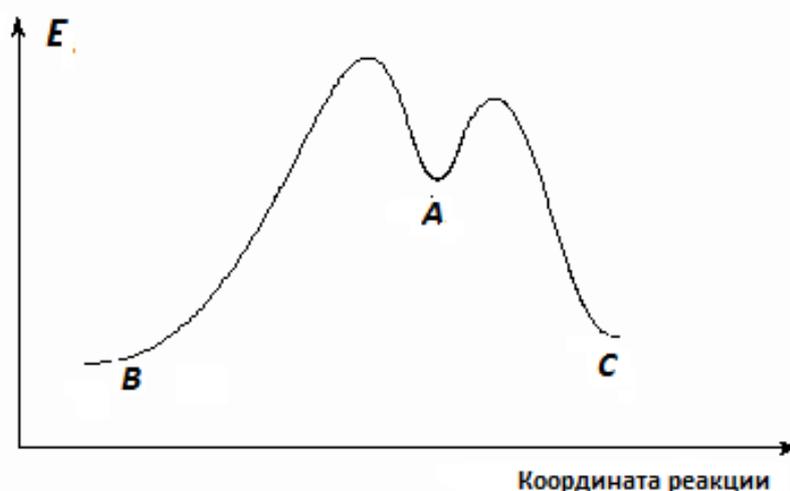


Рис. 4.2. Энергетическая диаграмма параллельных реакций



Состав продуктов конкурирующих реакций может зависеть от относительных скоростей их образования (*кинетический контроль*) или от их относительной термодинамической стабильности (*термодинамический контроль*).

Если обе конкурирующие реакции необратимы, то состав продуктов определяется относительной скоростью их образования (кинетический контроль). Тогда в рассмотренной выше реакции будет преобладать продукт *C*, т.к. его образованию предшествует переходное состояние с меньшей энергией.

Если хотя бы одна из конкурирующих реакций обратима, то соотношение продуктов может быть иным. Если остановить реакцию задолго до достижения равновесия, то реакция будет подчиняться кинетическому контролю и основным ее продуктом будет вещество *C*. Если же довести процесс до состояния равновесия, то в реакционной смеси будет преобладать термодинамически более устойчивый продукт – *B*.

В этом случае реакция подчиняется термодинамическому контролю. На рис. 4.2 приведен случай несовпадения кинетического и термодинамического контроля продуктов реакции. Возможен случай, когда термодинамически устойчивый продукт образуется с большей скоростью, т.е. является и кинетически, и термодинамически контролируемым.



Глава 5

АЛКАНЫ

Алканами называются углеводороды, в которых все валентности атомов углерода, не затраченные на образование простых С–С-связей, насыщены атомами водорода. Атомы углерода в алканах насыщены атомами водорода до предела, поэтому их называют *предельными*, или *насыщенными углеводородами*. Их также называют *парафинами* от латинского сочетания *parum affinitas*, что означает «мало сродства». Последнее название характеризует низкую реакционную способность этого класса соединений.

5.1. Гомологический ряд алканов

Первым представителем гомологического ряда алканов является метан CH_4 . Если в метане заменить один атом водорода группой атомов CH_3 , то получится следующий представитель ряда – этан и т.д. Названия и формулы некоторых алканов представлены в табл. 5.1.

Таблица 5.1

Названия и формулы некоторых алканов

Формула	Название	Формула	Название
CH_4	метан	C_9H_{20}	нонан
C_2H_6	этан	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	декан
C_3H_8	пропан	$\text{C}_{11}\text{H}_{24}$	ундекан
C_4H_{10}	бутан	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	додекан
C_5H_{12}	пентан	$\text{C}_{13}\text{H}_{28}$	тридекан
C_6H_{14}	гексан	$\text{C}_{14}\text{H}_{30}$	тетрадекан
C_7H_{16}	гептан	$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$	гексадекан
C_8H_{18}	октан	$\text{C}_{20}\text{H}_{42}$	эйкозан

Видно, что углеводород данного ряда отличается по составу от других членов ряда на одну или несколько групп $-\text{CH}_2-$. Эту группу называют *гомологической разностью*.

Гомологическим рядом называют совокупность органических соединений, обладающих сходным строением и свойствами и отличающихся друг от друга по составу на одну или несколько групп $-\text{CH}_2-$. Представители одного гомологического ряда называются *гомологами*.

Общая формула ряда алканов – $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$.

5.2. Строение метана

Простейшим представителем ряда алканов и, конечно, одним из простейших органических соединений является метан CH_4 .

Каждый из четырех атомов водорода в метане связан с атомом углерода ковалентной связью, т.е. за счет общей электронной пары. Как уже говорилось в главе 2, в насыщенных углеводородах тип гибридизации атомных орбиталей углерода – sp^3 . Связывающие sp^3 -орбитали атома углерода направлены к углам тетраэдра. При таком расположении орбитали максимально удалены друг от друга. Для образования наиболее прочной связи с атомами водорода необходимо, чтобы ядра атомов водорода располагались в углах тетраэдра. Углы между связями – $109^\circ 28'$ (рис. 5.1).

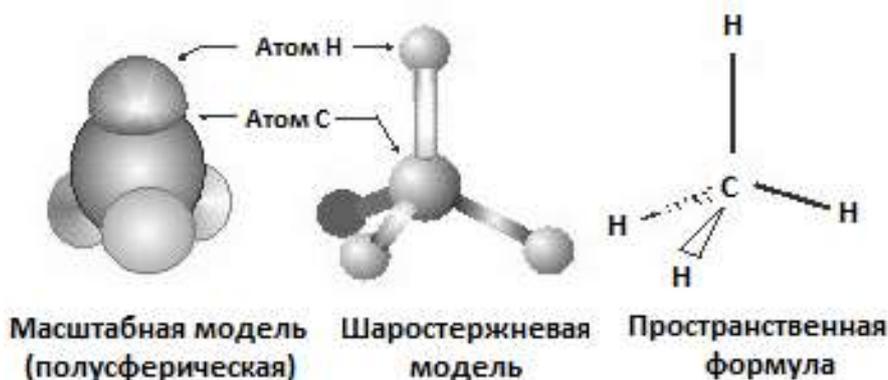


Рис. 5.1. Модель молекулы метана

5.3. Строение гомологов метана. Конформации

Строение других алканов определяется типом гибридизации орбиталей атома углерода. Связи *углерод – углерод* образованы перекрыванием sp^3 -орбиталей. Длина связи составляет 0,154 нм. Цепочка углеродных атомов не линейна, а зигзагообразна из-за угла между связями $109^\circ 28'$, причем вокруг связи C–C возможно относительно свободное вращение, что приводит к существованию **поворотных изомеров (конформеров)**. **Конформеры**, или **конформации**, – это различные положения атомов одной молекулы в пространстве, которые могут взаимно превращаться друг в друга путем вращения вокруг простых углерод-углеродных связей.

Эти конформации могут быть изображены разными способами – с помощью перспективных формул (рис. 5.2) и с помощью так называемых проекций, или формул Ньюмена (рис. 5.3):

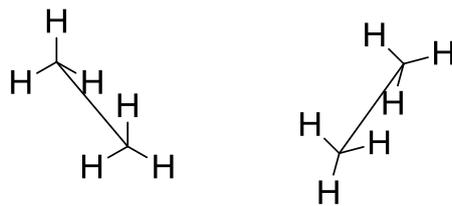


Рис. 5.2. Перспективные формулы двух конформаций этана

Рис. 5.3. Формулы Ньюмена для двух конформаций этана:
а – заторможенная, *б* – заслоненная

В заслоненной конформации молекулы этана расстояния между водородными атомами минимальны, а в заторможенной – максимальны. В заслоненной конформации потенциальная энергия отталкивания будет больше, однако разница энергии составляет всего 12 кДж/моль, поэтому переход из одной конформации в другую осуществляется легко, и выделить их в качестве отдельных устойчивых изомеров нельзя.

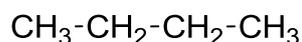
Для бутана энергетический барьер для перехода из одной конформации в другую может составлять от 18 до 26 кДж/моль.

При обычных температурах различные поворотные изомеры алканов свободно переходят друг в друга за счет вращения относительно связей С–С.

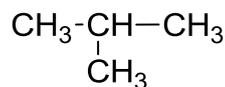
5.4. Изомерия алканов

Для алканов возможны два вида изомерии: структурная и оптическая. Об этих видах изомерии говорилось в гл. 2.

Структурная изомерия или изомерия углеродного скелета для алканов начинается с бутана C_4H_{10} . Для него известны два изомера: нормальный бутан – соединение с неразветвленной углеродной цепью и изобутан, имеющий разветвленную углеродную цепь:



н-бутан

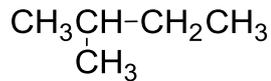


изобутан

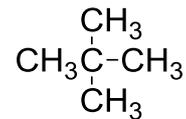
Для вещества состава C_5H_{12} известны три изомера:



н-пентан



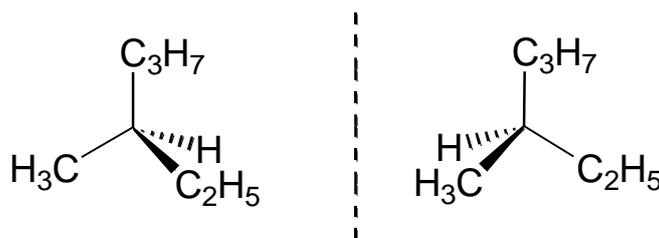
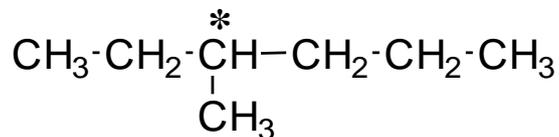
изопентан



неопентан

С увеличением числа углеродных атомов в молекуле возрастает и число теоретически возможных изомеров. Так, для гексана оно составляет 5, для гептана – 9, для октана – 18, для нонана – 35, для декана – 75, а для эйкозана ($C_{20}H_{42}$) – 366319.

В качестве алкана с хиральным (асимметрическим – *) атомом, существующего в виде двух зеркальных изомеров, можно предложить 3-метилгексан:



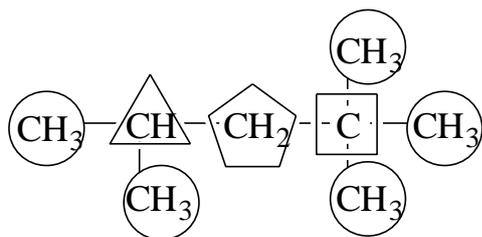
энантиомеры 3-метилгексана

5.5. Типы углеродных атомов

Каждый атом углерода в молекуле алкана принято классифицировать с точки зрения числа связанных с ним других углеродных атомов. Различают 4 типа атомов углерода:

- **первичный** углеродный атом связан только с одним другим атомом углерода;
- **вторичный** углеродный атом связан только с двумя другими атомами углерода;
- **третичный** углеродный атом связан только с тремя другими атомами углерода;
- **четвертичный** углеродный атом связан с четырьмя атомами углерода.

Рассмотрим это на примере 2,2,4-триметилпентана (изооктана):



Обозначения типов атомов углерода:

- | | | | |
|--|-----------|--|--------------|
| | первичный | | третичный |
| | вторичный | | четвертичный |

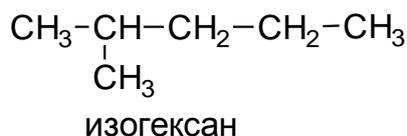
Аналогично классифицируют атомы водорода, их обозначают как первичные, вторичные или третичные, в зависимости от типа атома углерода, с которым они связаны. В приведенной формуле первичных атомов водорода – 15 (они связаны с пятью первичными атомами углерода), вторичных атомов водорода – 2.

Такая классификация используется при рассмотрении относительной реакционной способности различных частей молекулы алкана.

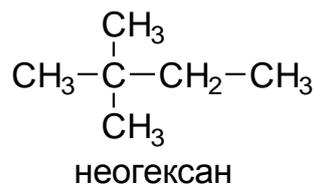
5.6. Номенклатура алканов

Первые четыре алкана названы – метан, этан, пропан и бутан. Эти названия, наряду с названиями изобутан, неопентан, считаются случайными, или тривиальными. Начиная с пятого члена ряда, названия алканов происходят от названия греческих числительных, обозначающих число атомов углерода в молекуле с добавлением общего для всего гомологического ряда алканов окончания *-ан*, например: C₅ – пентан, C₈ – октан и т.д.

Приставка *n-* (*n*-пентан) используется для обозначения неразветвленных алканов независимо от величины; приставка *изо* – для алканов с шестью или менее атомами углерода, имеющих только одну метильную группу у второго по счету атома углерода (CH₃)₂CH–, например изогексан:



Приставка *нео-* используется, если в составе молекулы присутствует группировка (CH₃)₃C– на конце неразветвленной прямой цепи, например неогексан:

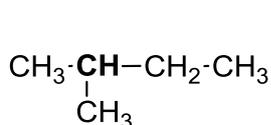


Существует два способа составления названий алканов: по рациональной номенклатуре и систематической (IUPAC) номенклатуре.

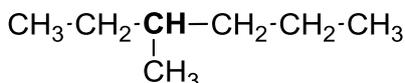
Рациональная номенклатура

Исторически первой возникла **рациональная номенклатура**. Для алканов её называют *метановой*. За основу названия любого алкана принимают метан, в котором один или несколько атомов углерода замещены алкильными группами (разд. 1.2).

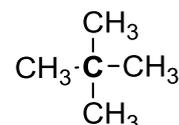
Название алкана начинается с перечисления алкильных групп в порядке усложнения структуры; если имеется несколько одинаковых радикалов, то число их указывается с помощью приставок – числительных: ди (две)-, три (три)-, тетра (четыре)-; заканчивается название словом «метан». Например:



диметилэтилметан



метилэтилпропилметан



тетраметилметан

Номенклатура IUPAC

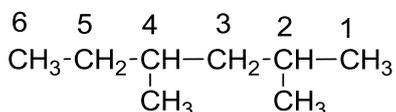
Сложные молекулы алканов называть по рациональной номенклатуре трудно, а иногда и невозможно. Поэтому их называют по систематической номенклатуре (**IUPAC номенклатуре**).

Правила номенклатуры IUPAC одинаковы для всех классов органических соединений и рассмотрены в гл. 1.

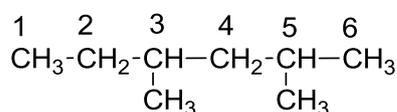
Для составления названий разветвленных алканов по ИЮПАК поступают следующим образом:

а) в качестве основы выбирают самую длинную цепь атомов углерода и считают, что соединение образуется из данной структуры путем замены атомов водорода алкильными группами;

б) атомы углерода главной цепи нумеруют таким образом, чтобы сумма цифр, указывающая положение заместителей, была наименьшей:



верно! сумма цифр 2+4=6

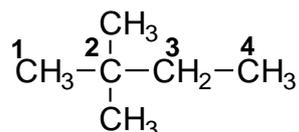


неверно! сумма цифр 3+5=8

в) если одна и та же алкильная группа встречается более одного раза, то перед её названием ставят приставку, соответствующую числу групп *ди-*, *три-*, *тетра-*, *пента-* и т.д., цифрами обозначают положение групп в основной цепи;

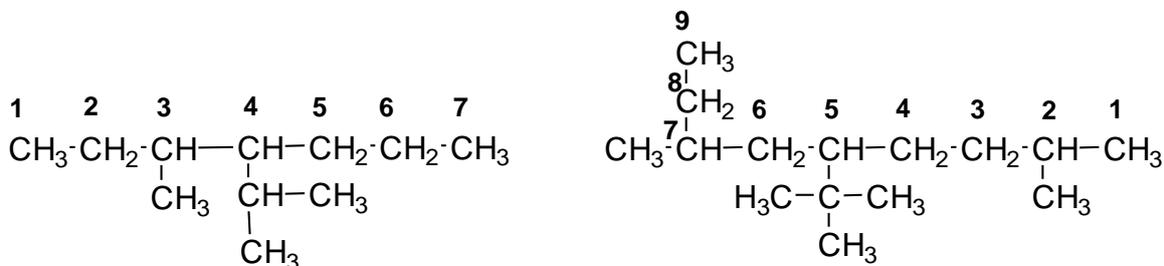
г) при построении названия вначале перечисляют заместители **в алфавитном порядке** с указанием номеров углеродных атомов, при которых они стоят; в конце называют алкан, соответствующий самой длинной цепи;

д) цифры, указывающие положение заместителей отделяют друг от друга запятыми, буквы от цифр – дефисом, название пишут без пробелов. Если при одном атоме углерода находятся два заместителя, его номер повторяют дважды (например, 2,2-диметилбутан):

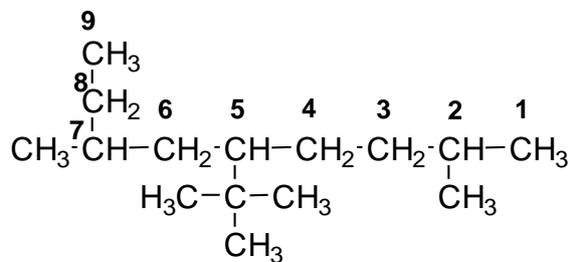


2,2-диметилбутан

Примеры названий алканов по IUPAC-номенклатуре:



4-изопропил-3-метилгептан



5-трет-бутил-2,7-диметилнонан

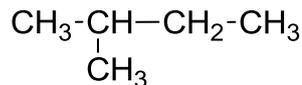
5.7. Физические свойства

Первые четыре члена гомологического ряда алканов при обычных условиях – газообразные вещества, соединения от C_5 до C_{16} – жидкости, от C_{17} и выше – твердые вещества. В гомологическом ряду алканов постепенно повышаются температуры кипения, плавления, а также относительная плотность. Это позволяет предвидеть свойства неизвестного члена ряда, основываясь на свойствах его соседа. Например, температура кипения гексана – $68,8^\circ\text{C}$, гептана – $98,4^\circ\text{C}$. Разница в составе на одну группу CH_2 приводит к повышению температуры кипения на $29,6^\circ\text{C}$ (гомологическая разность температур кипения). Для октана на основании этого можно рассчитать температуру кипения: $98,4 + 29,6 = 128^\circ\text{C}$; это всего на 2°C отличается от экспериментально найденной. Алканы с разветвленной цепью кипят при более низкой температуре, чем изомеры с нормальной цепью. Так, например,



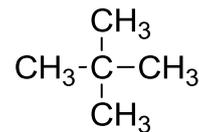
пентан

$$T_{\text{кип}} = 36 \text{ }^\circ\text{C}$$



изопентан

$$T_{\text{кип}} = 28 \text{ }^\circ\text{C}$$



неопентан

$$T_{\text{кип}} = 9,4 \text{ }^\circ\text{C}$$

Плотность алканов меньше единицы. Они практически нерастворимы в воде, однако растворимы в эфире и других неполярных растворителях. Метан, этан, пропан и бутан – газы, не имеющие цвета и запаха, углеводороды $\text{C}_5\text{--C}_{17}$ – бесцветные жидкости, имеющие запах бензина или керосина; высшие члены ряда (с C_{18}) – твердые вещества белого цвета, лишенные запаха из-за их малой летучести.

5.8. Нахождение в природе

Основными и наиболее важными источниками различных предельных углеводородов состава от C_1 до C_{30-40} являются нефть и природный газ. В состав нефти наряду с алканами входят циклоалканы и ароматические углеводороды. Различные сорта нефти содержат от 30 до 90 % алканов.

Метан является основным компонентом (от 75 до 99 %) природного газа, оставшаяся часть приходится на этан и пропан. Тот же метан с примесью углекислого газа, водорода и азота в небольших количествах выделяется в виде «болотного газа» при анаэробном брожении, вызываемом жизнедеятельностью некоторых микроорганизмов.

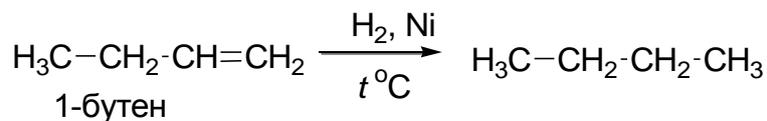
Твердые, относительно высокоплавкие парафины встречаются в виде залежей озокерита (горного воска). Очищенный озокерит – церезин применяется в тех же областях, что и воск.

5.9. Способы получения

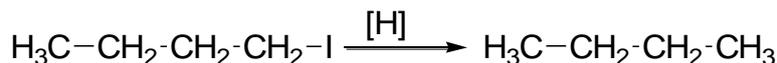
Различные способы получения алканов можно разделить на три группы.

1. Реакции, не сопровождающиеся изменением числа углеродных атомов в молекуле.

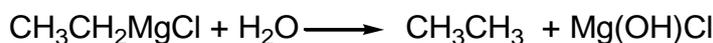
Гидрирование непредельных углеводородов (разд. 5.9.1):



Восстановление алкилгалогенидов (разд. 5.9.2):

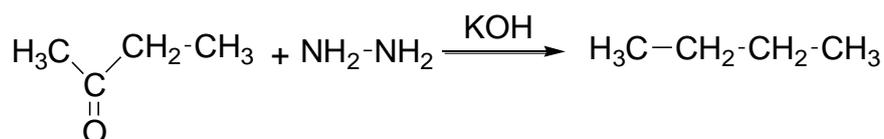


Гидролиз металлорганических соединений (разд. 5.9.3):

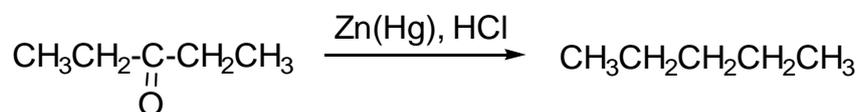


Восстановление кетонов (разд. 5.9.4):

а) по Кижнеру

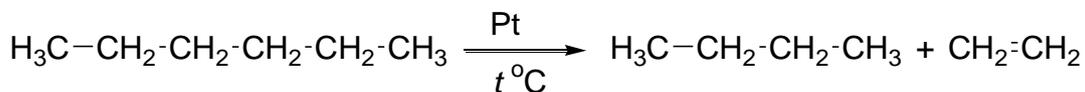


б) по Клемменсену



2. Реакции, сопровождающиеся уменьшением числа углеродных атомов в молекуле.

Крекинг нефти (разд. 5.9.5):



Сплавление солей одноосновных карбоновых кислот со щелочами (разд. 5.9.6):



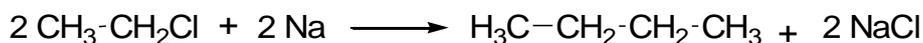
натриевая соль
пентановой кислоты

3. Реакции, сопровождающиеся удлинением углеродного скелета.

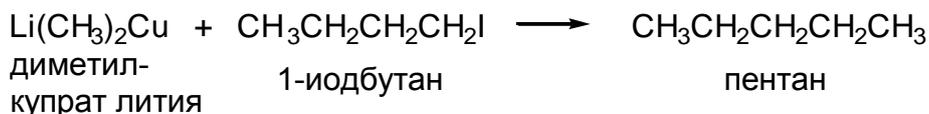
Синтез из оксида углерода (метод Фишера – Тропша (разд. 5.9.7)):



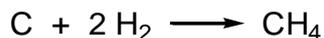
Реакция Вюрца – Шорыгина – действие металлического натрия на алкилгалогениды (разд. 5.9.8):



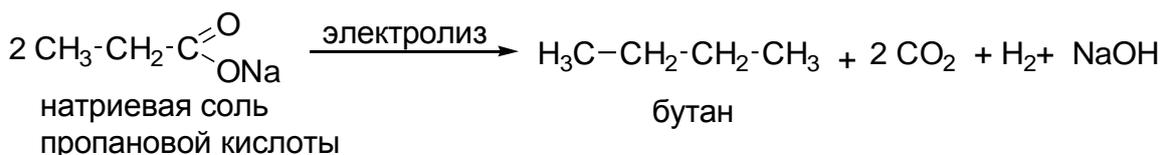
Получение из алкилгалогенидов и диалкилкупратов лития R_2CuLi (разд. 5.9.9):



Прямой синтез из элементов (разд. 5.9.10):

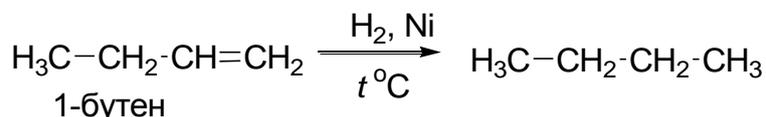


Электролиз солей карбоновых кислот (разд. 5.9.11):



5.9.1. Гидрирование алкенов

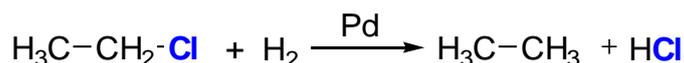
Гидрирование алкенов – один из наиболее важных методов синтеза алканов. В присутствии таких катализаторов, как никель, платина или палладий алкены под небольшим давлением присоединяют водород и количественно превращаются в алканы с тем же строением углеродного скелета. Метод ограничен только доступностью алкенов. Это не очень серьезное ограничение, т.к. алкены можно получать из соответствующих спиртов:



5.9.2. Восстановление алкилгалогенидов

Алкилгалогениды можно восстанавливать каталитическими или химическими методами.

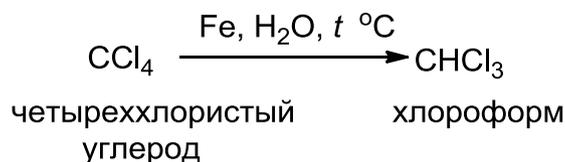
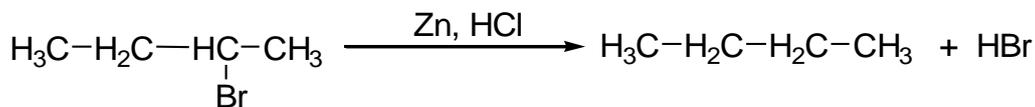
Каталитическое восстановление осуществляют водородом в присутствии металлического палладия:



Чем слабее связь $C-Hal$, тем легче осуществить каталитическое восстановление. Каталитическое восстановление замедляется в ряду

алкилиодиды > алкилбромиды > алкилфториды.

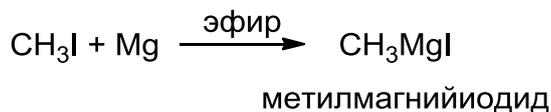
Для химического восстановления используют водород в момент выделения, который получают при взаимодействии активных металлов с кислотами, водой или спиртами:



Исходные алкилгалогениды, как и алкены, можно получать из спиртов.

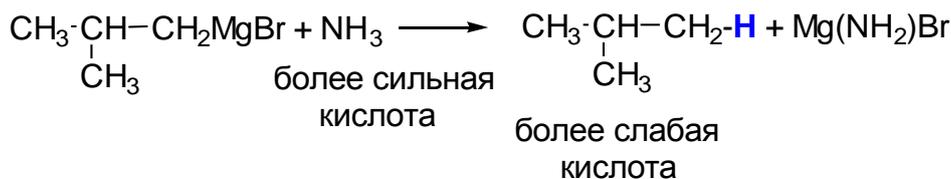
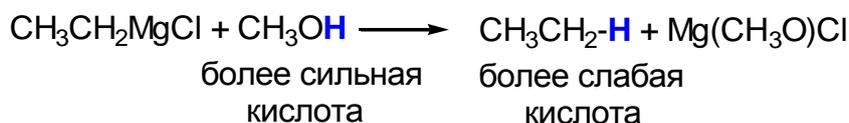
5.9.3. Гидролиз металлоорганических соединений

При прибавлении раствора алкилгалогенида в сухом диэтиловом эфире к металлическому магнию происходит бурная реакция; раствор мутнеет, начинает кипеть, а магний постепенно растворяется. При этом образуется алкилмагнийгалогенид, названный по имени ученого *реактивом Гриньяра*:



Виктор Гриньяр (Лионский университет) за открытие и изучение реакций с участием магниорганических соединений в 1912 г. был награжден Нобелевской премией по химии.

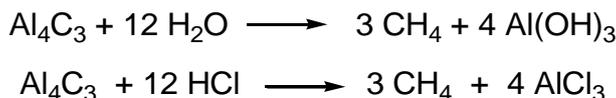
Алкан – очень слабая кислота и вытесняется из реактива Гриньяра любыми более сильными кислотами:





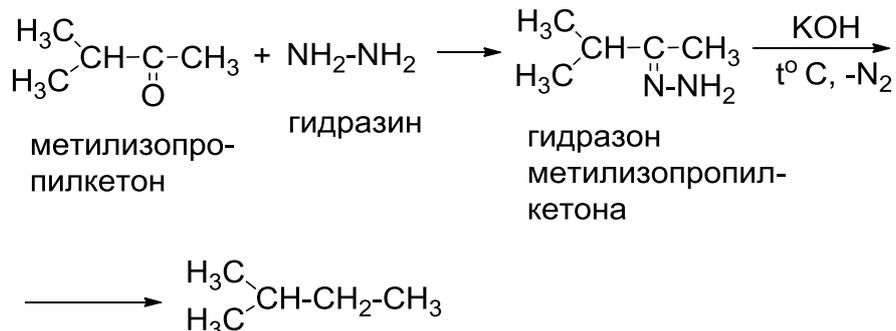
Для получения алкана можно использовать любую кислоту, на практике берут наиболее доступную и удобную – воду.

Гидролиз карбида алюминия – это пример специфического способа получения метана. Для проведения этого процесса можно использовать не только воду, но и раствор кислоты:



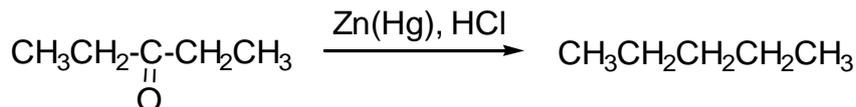
5.9.4. Восстановление кетонов

Реакция восстановления кетонов гидразином и сильным основанием была открыта Кижнером в Томском технологическом институте на кафедре органической химии в 1911 г.:



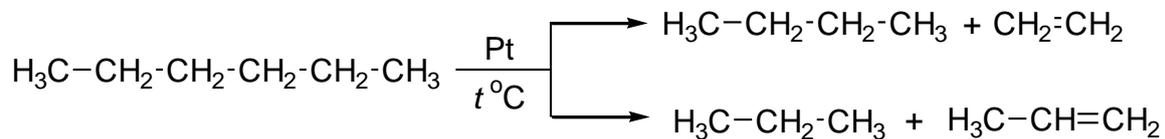
При действии гидразина на карбонильное соединение сначала образуется соответствующий гидразон, который при нагревании в щелочной среде теряет азот и превращается в углеводород. Этот метод применим для восстановления соединений, чувствительных к кислотам.

Восстановление карбонильных соединений по Клемменсену амальгамой цинка в соляной кислоте используется для соединений, чувствительных к основаниям:



5.9.5. Крекинг нефти

При крекинге нефти цепи высших алканов под действием высоких температур и катализаторов разрушаются, образуя смеси низших алканов (начиная с метана) и олефинов:

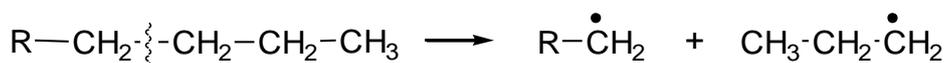


Крекинг служит одним из важнейших источников промышленного получения алканов в смеси с олефинами. Алканы с низкой молекулярной массой, образующиеся в процессе крекинга, можно разделить и очистить. Из алканов, получаемых при крекинге, особенно ценны как сырье для химической промышленности пропан, бутан, изобутан и изопентан. Из непредельных соединений, образующихся в процессе крекинга с водяным паром, наиболее ценными являются – этилен, пропилен, бутадиен, изопрен и циклопентадиен.

Однако главное назначение крекинга – получение топлива, особенно бензиновой фракции.

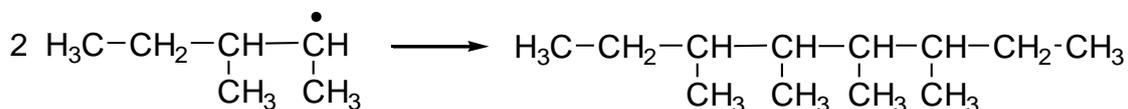
Механизм образования смеси алканов и алкенов можно представить приведенными ниже схемами реакций.

При высокой температуре высшие алканы распадаются в любом месте углеводородной цепи, образуя радикалы:



Свободные радикалы подвергаются следующим превращениям:

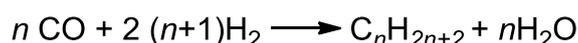
1) рекомбинации (соединение). При рекомбинации двух радикалов образуется алкан, содержащий суммарное число атомов углерода двух радикалов:



2) диспропорционированию (происходит по β-связи С–Н). При диспропорционировании отрывается один из атомов водорода по β-связи и присоединяется к другому радикалу. При этом образуются алкан и алкен:

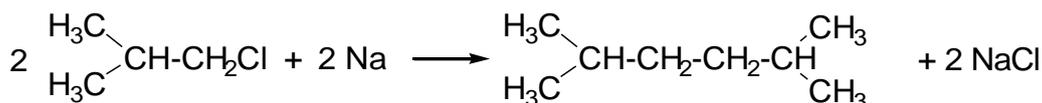
5.9.7. Синтез из оксида углерода (метод Фишера – Тропша)

Синтез из оксида углерода – это один из важных промышленных процессов. Суть его состоит в том, что при пропускании смеси окиси углерода с водородом при температуре около 200 °С и атмосферном давлении над катализатором (обычно смеси железа с кобальтом) образуется смесь алканов, состоящая главным образом из нормальных парафинов с примесью разветвленных. Полученная смесь служит сырьем для производства бензинов:

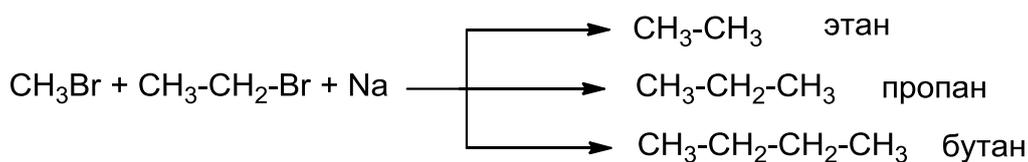


5.9.8. Реакция Вюрца – Шорыгина

Реакция Вюрца – Шорыгина – это взаимодействие алкилгалогенидов с металлическим натрием, приводящее к образованию новой углерод-углеродной связи и удвоению углеродного скелета. Реакция применима в первую очередь для получения высших симметричных алканов:



В случае использования разных галоидалканов получается смесь всех трех возможных продуктов реакции, что снижает препаративную ценность реакции:



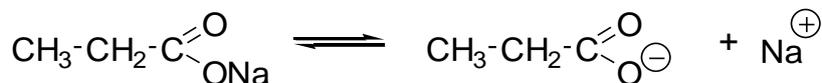
Кроме того, реакцию Вюрца нельзя применить для соединений, в которых, кроме галогена, имеются гидроксильные или карбоксильные группы, т.к. натрий будет вступать с ними в реакцию.

5.9.9. Реакции диалкилкупратов лития с алкилгалогенидами

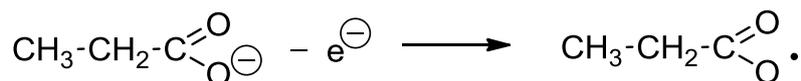
Реакции диалкилкупратов лития с алкилгалогенидами – это более современный вариант, позволяющий селективно объединять любые две молекулы алкилгалогенидов, состоит в промежуточном получении алкилкупратов лития R_2CuLi с дальнейшим взаимодействием их с алкилгалогенидом.

Механизм реакции

Соль в водном растворе диссоциирует:



На аноде сначала происходит окисление анионов до ацетильных радикалов:



Затем радикалы распадаются по β -связи, образуя алкильные радикалы и углекислый газ:



Алкильные радикалы соединяются друг с другом, образуя алкан:



Реакцию Кольбе, как и синтез Вюрца, можно использовать для получения симметричных алканов.

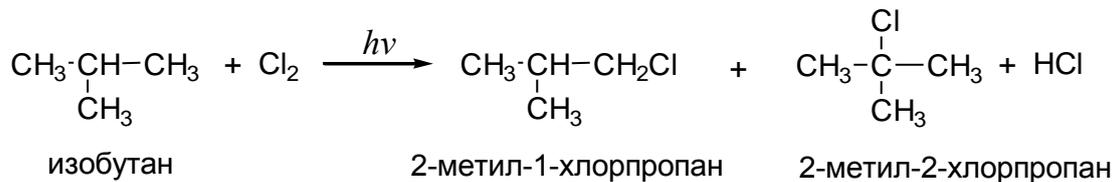
5.10. Химические свойства

Алканы за свою химическую инертность были названы *парафинами* (от латинского *parum affinitas* – лишенный сродства). М.И. Коновалов назвал предельные углеводороды «химическими мертвецами». Действительно, в обычных условиях алканы не реагируют с концентрированными кислотами и щелочами и устойчивы к действию сильных окислителей (перманганат калия, хромовая смесь).

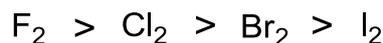
Поскольку в алканах связи С–С неполярны, а С–Н слабополярны, то наиболее вероятно, что они будут разрушаться по гомолитическому механизму. Следовательно, для алканов предпочтительны радикальные реакции. Алканы – насыщенные углеводороды, и для них характерны реакции замещения водорода на другие атомы или функциональные группы. Кроме того, они могут отщеплять водород и превращаться в непредельные углеводороды.

Реакции радикального замещения:

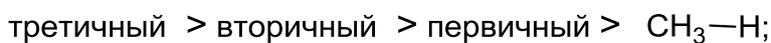
а) галогенирование (разд. 5.10.1):



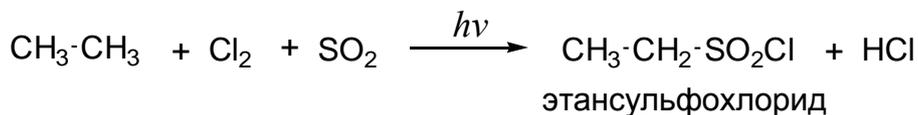
Реакционная способность галогенов:



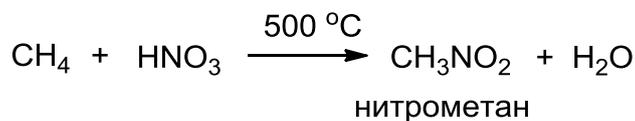
Реакционная способность Н:



б) сульфохлорирование (разд. 5.10.2):



в) нитрование (разд. 5.10.3):

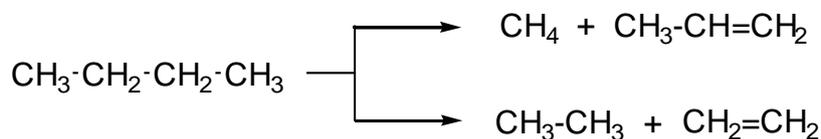


Пиролиз/крекинг (разд. 5.10.4):

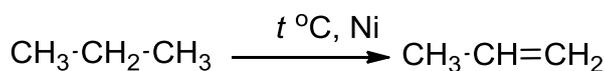
а) пиролиз метана и других алканов:



б) получение низших алканов и алкенов из нефти:



Дегидрирование (разд. 5.10.5):





Окисление (разд. 5.10.6):

а) горение



б) каталитическое окисление:

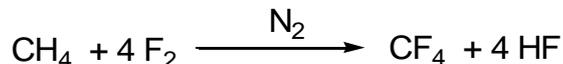


5.10.1. Галогенирование алканов

Реакция фтора с углеводородами экзотермична: со свободным фтором она идет со взрывом и сопровождается полной деструкцией молекулы углеводорода. Это происходит потому, что при фторировании выделяется 435,4 кДж/моль, а для разрыва связи С–С требуется всего 350 кДж/моль. Продуктами реакции являются CF_4 и HF :



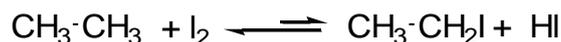
Разбавление фтора азотом, гелием или применение растворителей (полностью фторированных углеводородов) позволяет получать полифторпроизводные с хорошими выходами:



Очень хорошие результаты дает не прямое фторирование углеводородов с использованием фторида кобальта (III). CoF_3 действует более умеренно, чем элементарный фтор:



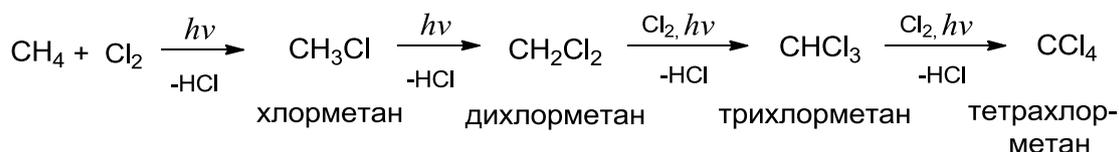
Реакция иодирования алканов не имеет практического применения ввиду обратимости. Выделяющийся иодоводород, в отличие от других галогеноводородов, является восстановителем, и равновесие смещается влево:



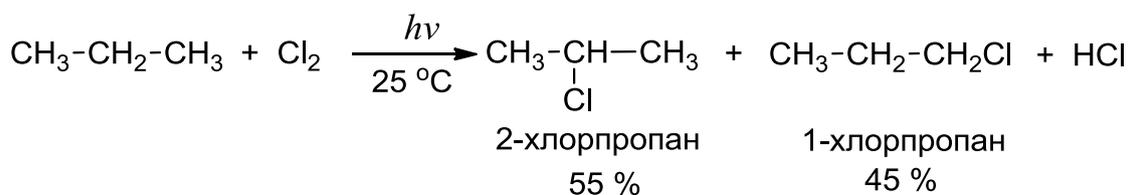
Наиболее широко применяются реакции хлорирования и бромирования. Эти процессы инициируются ультрафиолетовым светом или высокой температурой.



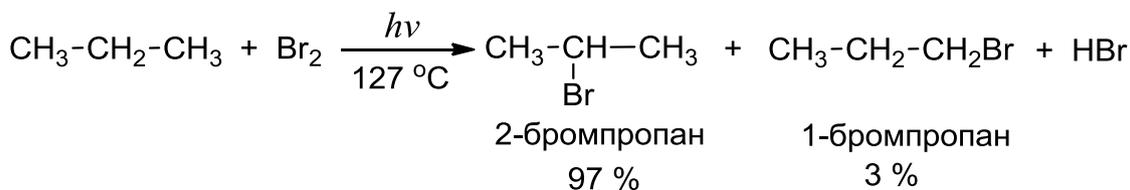
Смесь метана и хлора бурно реагирует с образованием хлорметана и хлористого водорода. Хлорметан может подвергаться дальнейшему хлорированию с образованием дихлорметана, трихлорметана и тетра-хлорметана. Тетрахлорметан, или четыреххлористый углерод, является продуктом исчерпывающего (полного) хлорирования. Такие соединения называются *перхлоралканами*, они не содержат водорода и поэтому негорючи:



При хлорировании алканов более сложного строения образуется смесь продуктов. Так при монохлорировании (замещении одного атома водорода на хлор) пропана образуются монохлорпропаны почти в равных количествах:



При бромировании образуются соответствующие монобромиды, но в другом соотношении:



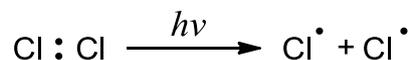
Таким образом, бромирование протекает с высокой степенью селективности, что обусловлено низкой реакционной способностью атомов брома.

Механизм галогенирования

Механизмом реакции называют детальное описание химической реакции, которое включает элементарные стадии. Галогенирование алканов относится к реакциям цепного свободно-радикального замещения (S_R). Следует вспомнить, что свободный радикал – это атом (или группа атомов), имеющий неспаренный (нечетный) электрон.

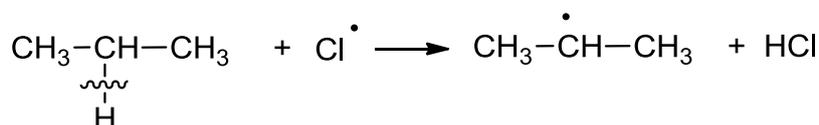
Общепринятый механизм галогенирования алканов может быть описан тремя основными стадиями:

Инициирование (зарождение цепи). Под действием УФ-облучения или при нагревании происходит гомолитический разрыв связи и галоген распадается на атомы:

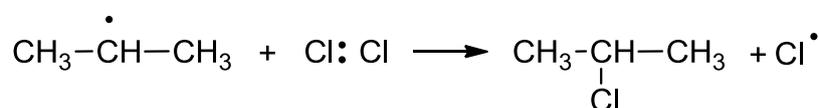


Развитие цепи (цепь последовательных взаимодействий свободных радикалов и неактивных молекул, в результате которых образуются новые молекулы и новые радикалы).

Образовавшиеся на первой стадии радикалы (атомы хлора) атакуют молекулы алканов, отрывая у них атом водорода:

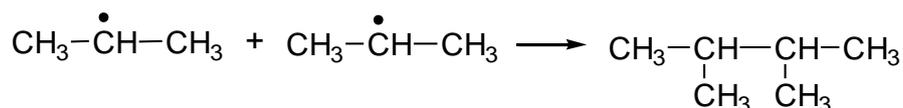
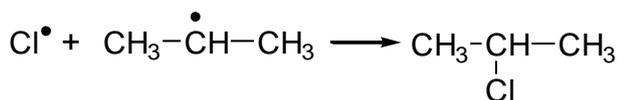
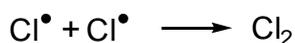


Образовавшиеся алкильные радикалы (в нашем случае это радикал изопропил) сталкиваются с молекулами галогена и гомолитически разрушают их. При этом получают новые радикалы галогена и образуется алкилгалогенид:



Обрыв цепи (соединение радикалов друг с другом с образованием неактивных молекул).

Столкновение двух короткоживущих частиц маловероятно, но все же оно иногда происходит и приводит к обрыву какой-либо стадии реакции:



В результате последней реакции образуется 2,3-диметилбутан. Это побочный продукт реакции.

Галогенирование алканов – пример цепной радикальной реакции. **Цепная реакция** включает ряд стадий, на каждой из которых образуется реакционноспособная частица, вызывающая следующую стадию.

За разработку теории цепных реакций советский академик Семёнов Николай Николаевич и английский химик, член Лондонского королевского общества Хиншелвуд Сирил Норман в 1956 г. были удостоены Нобелевской премии по химии.



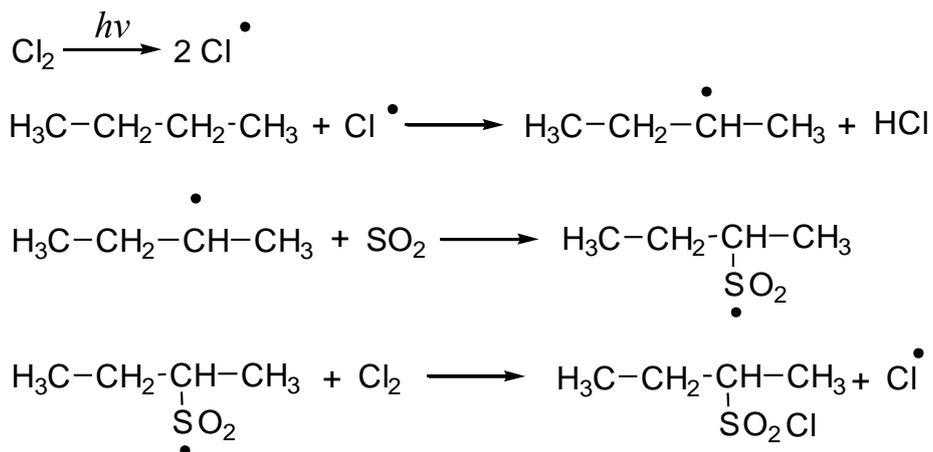
Семёнов Николай Николаевич
(1896–1986 гг.)



Хиншелвуд Сирил Норман
(1897–1967 гг.)

5.10.2. Сульфохлорирование алканов

При освещении ультрафиолетовым светом алканы реагируют со смесью диоксида серы и хлора с образованием хлоридов алкансульфоновых кислот. Эта реакция протекает по цепному радикальному механизму, сходному с механизмом галогенирования:

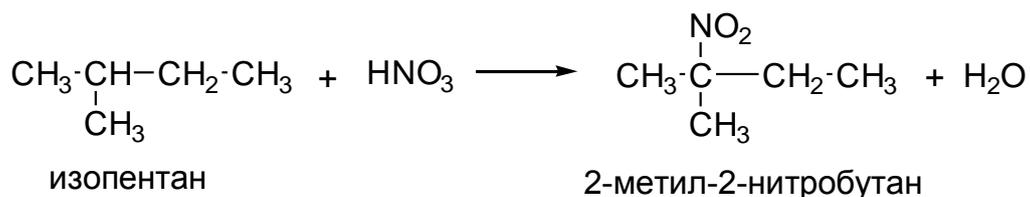


Хлориды алкансульфоновых кислот широко используются в производстве моющих средств.

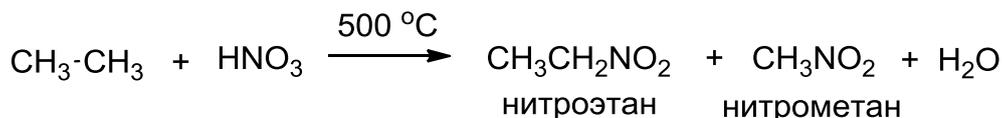
5.10.3. Нитрование алканов

Прямое нитрование алканов происходит при повышенной температуре в жидкой или газовой фазе *разбавленной* азотной кислотой или оксидами азота.

Реакцию нитрования алканов в 1888 г. осуществил русский химик-органик Михаил Иванович Коновалов. Эта реакция названа его именем. При нитровании используется разбавленная азотная кислота (12–25 %) и температура 140–150 °С. В этих условиях в первую очередь замещаются третичные атомы водорода:

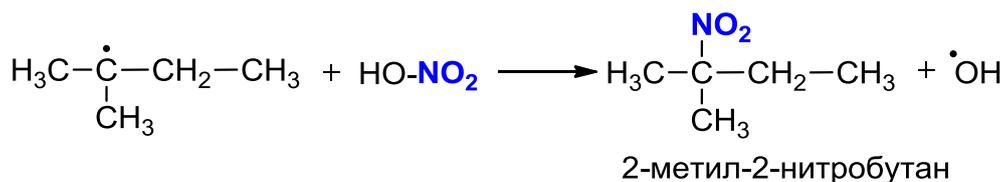
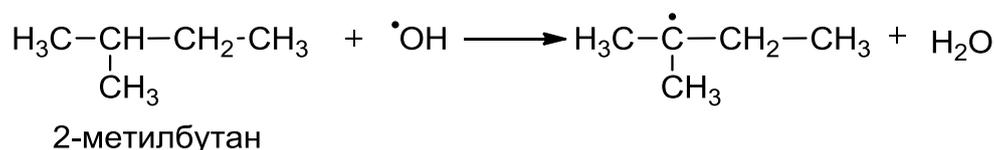
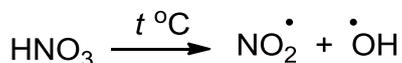


При высокотемпературном нитровании (более 400 °С) избирательности нет. Метан нитруется при температуре 500 °С азотной кислотой и оксидами азота с образованием нитрометана. Этан в этих условиях дает два продукта:



Дело в том, что процесс нитрования, как правило, сопровождается частичной деструкцией исходного алкана из-за окислительного расщепления С–С-связей. Так, при нитровании пропана образуется трудноразделяемая смесь 1- и 2-нитропропанов, нитрометана и нитроэтана.

Реакция происходит по свободно-радикальному механизму. Свободные радикалы возникают в результате термического расщепления азотной кислоты:



5.10.4. Пиролиз алканов

Пиролиз – это разрушение соединений при нагревании. Этот термин происходит от греческих слов *pyr* – огонь и *lysis* – разрушение и обозначает расщепление при нагревании.

При нагревании алканов без доступа воздуха до 1000 °С они разлагаются на углерод и водород.

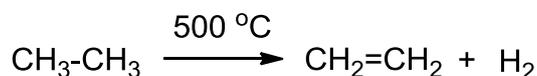
Пиролиз природного газа позволяет получить два важных продукта – сажу и водород.

Метан наиболее термически устойчивый из алканов. Это связано с тем, что энергия образования связи С–Н, равная 98,5 ккал, выше энергии образования связи С–С (81 ккал). Поэтому высшие парафины менее устойчивы; их термический распад начинается при температуре около 450 °С. Метан термически разрушается при температуре выше 1400 °С:



Этот эндотермический процесс положен в основу одного из промышленных способов получения ацетилен.

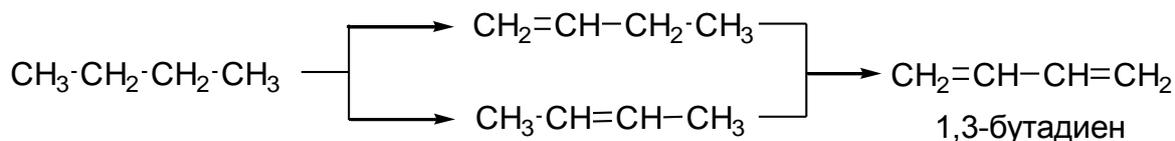
Этан при нагревании до 500–600 °С превращается в этилен:



Алканы с более длинными цепями атомов углерода разрушаются в любом случайном месте цепи и образуют смесь алканов и олефинов. Пиролиз алканов, особенно когда речь идет о нефти, называется *крекингом* (разд. 5.9.5).

5.10.5. Дегидрирование алканов

Дегидрирование – это процесс отщепления водорода от молекулы исходного вещества. Дегидрирование алканов проводят в присутствии катализатора (Ni, Pd, Cr₂O₃). В процессе дегидрирования из алканов получают алкены и сопряженные диены. Реакция имеет важное промышленное значение, т.к. образующиеся диены (например, 1,3-бутадиен) используются в производстве синтетического каучука:



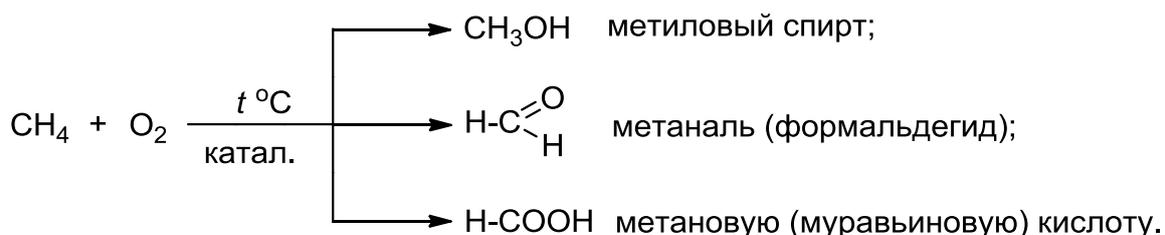
5.10.6. Окисление алканов

Газообразные и жидкие алканы используют в качестве топлива. При сгорании 1 моль метана (16 г) выделяется 880 кДж теплоты. В быту применяют сжиженный пропан или пропан-бутановую смесь. Горение алканов относится к реакциям полного окисления. Если кислорода достаточно, то при горении образуются углекислый газ и вода:



Смеси газообразных алканов при контакте с воздухом или кислородом взрываются, поэтому утечка бытового газа или накопление метана в шахтах очень опасны.

Разработаны каталитические методы окисления алканов, не приводящие к их полному разрушению до углекислого газа и воды. Так, окисляя метан в присутствии различных катализаторов и условий реакции, можно получить разные продукты окисления:



Алканы с большим числом атомов углерода не удастся окислить по концевому атому углерода, и они могут разрушаться по связи С–С. Так, в промышленном масштабе окислением бутана получают уксусную кислоту:



Следует отметить, что окисление алканов протекает по радикальному механизму.

5.11. Применение алканов

Алканы являются не только простым и относительно дешевым топливом, но и исходным сырьем для крупнотоннажного производства. Полученные из нефти смеси алканов и других углеводородов применяются в качестве моторного топлива для двигателей внутреннего сгорания и реактивных двигателей.



При разгонке нефти получают несколько фракций: бензин (температура кипения 40–180 °С, углеводороды C_6 – C_{10}), керосин (температура кипения 180–230 °С, углеводороды C_{11} – C_{12}), дизельное топливо (температура кипения 230–305 °С, углеводороды C_{13} – C_{17}), мазут, из которого перегонкой под уменьшенным давлением или с водяным паром получают солярное масло (углеводороды C_{18} – C_{25}), и смазочные масла (углеводороды C_{28} – C_{38}), вазелин, твердый парафин.

Высшие фракции разгонки нефти подвергают крекингу для получения высокосортных бензинов. Кроме того, получают алкены – этилен, пропен, бутены – важнейшее сырье для химической промышленности.

Метан – бесцветный газ без запаха, малорастворимый в воде. Встречается в природе как болотный газ, рудничный газ. Наибольшее содержание метана находится в природном газе. Значительное количество метана образуется при сухой перегонке каменного угля, в процессах гидрирования угля.

Метан широко используется в качестве топлива с большой теплопроводностью (50 000 кДж/кг). С воздухом он образует опасные взрывчатые смеси. Метан служит важным сырьем для химической промышленности и используется главным образом для получения синтез-газа (смесь CO и H_2), который идет на производство метанола и ряда других продуктов.

Вазелин (смесь жидких и твердых предельных углеводородов с числом углеродных атомов до 25) применяется для приготовления мазей, используемых в медицине.

Парафин (смесь твердых алканов C_{19} – C_{35}) – белая твердая масса без запаха и вкуса (температура плавления 50– 70°С) применяется для изготовления свечей, пропитки спичек и упаковочной бумаги, для тепловых процедур в медицине и т.д.

Нормальные предельные углеводороды средней молекулярной массы используются как питательный субстрат в микробиологическом синтезе белка из нефти.



Глава 6

АЛКЕНЫ

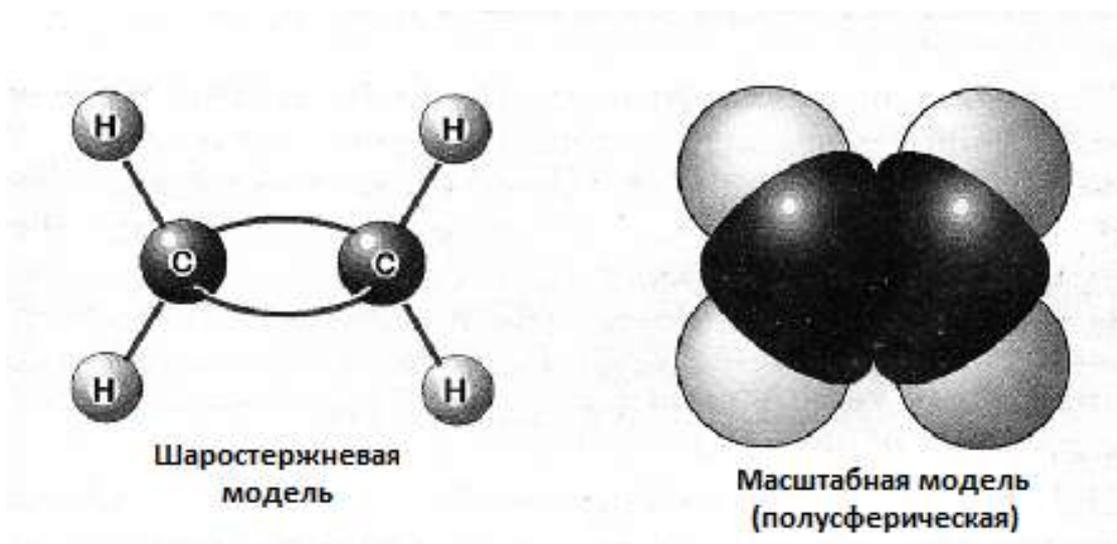
Алкенами, олефинами, или этиленовыми углеводородами, называют **непредельные** углеводороды, содержащие одну двойную углерод-углеродную связь. Общая формула алкенов – C_nH_{2n} .

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

6.1. Строение этилена

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

Вращение атомов углерода относительно двойной связи невозможно. Модели молекулы этилена представлены на рис. 6.1.

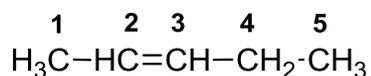


6.1. Модели молекулы этилена

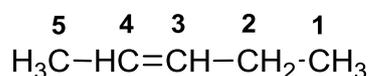
6.2. Номенклатура алкенов

Родоначальником ряда алкенов и простейшим представителем данного гомологического ряда является этилен. По систематической номенклатуре названия алкенов образуются из названий алканов, содержащих такое же число атомов углерода, путем замены суффикса *ан* на *ен*: этен, пропен и т.д. Для простейших алканов сохранились исторически сложившиеся названия, содержащие суффикс *илен*: пропилен, бутилен.

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

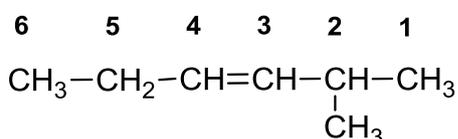


2-пентен **верно!**

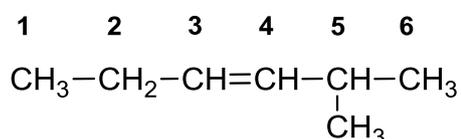


3-пентен **неверно!**

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



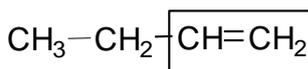
2-метил-3-гексен **верно**, т. к.
у метильной группы номер 2
меньше, чем номер 5



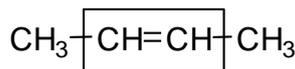
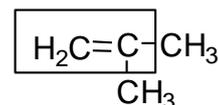
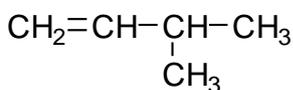
5-метил-3-гексен **неверно!**

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

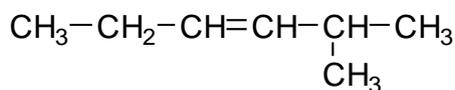
По **рациональной номенклатуре** алкены называют как производные первого представителя ряда – этилена. Любой алкен рассматривают как этилен, у которого один или несколько атомов водорода замещены алкильными группами. Например:



этилэтилен

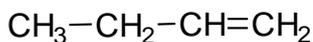
*симм.*диметилэтилен*несимм.*диметилэтилен

изопропилэтилен

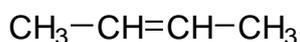
*симм.*этилизопропилэтилен

6.3. Изомерия алкенов

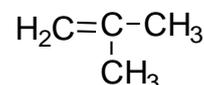
Число изомеров в ряду алкенов больше, чем у алканов. Наряду с изомерией, связанной со строением углеродной цепи, в ряду олефинов наблюдается изомерия, обусловленная положением двойной связи в цепи. Для бутенов C_4H_8 возможны три структурных изомера:



1-бутен



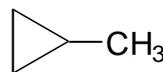
2-бутен

2-метилпропен,
изобутилен

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

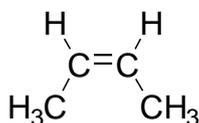
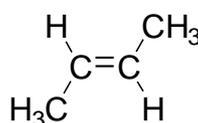


циклобутан



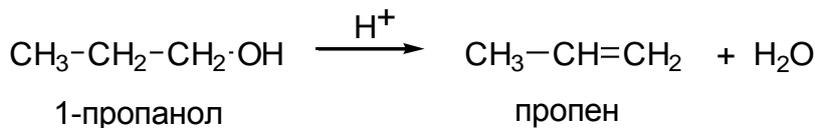
метилциклопропан

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

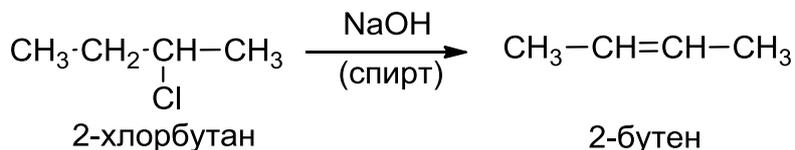
*цис*-2-бутен*транс*-2-бутен

цис-Изомеры содержат большие атомы или группы атомов при углеродах с двойной связью по одну сторону от плоскости этой связи, *транс*-изомеры – по разные стороны. Геометрическая изомерия воз-

а) дегидратация спиртов (разд. 6.5.2)



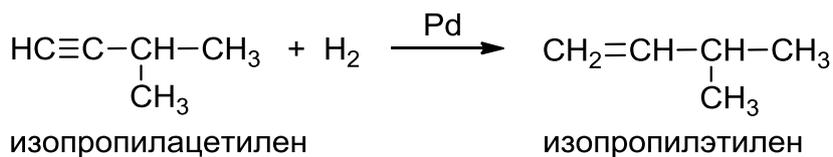
б) дегидрогалогенирование алкилгалогенидов (разд. 6.5.3):



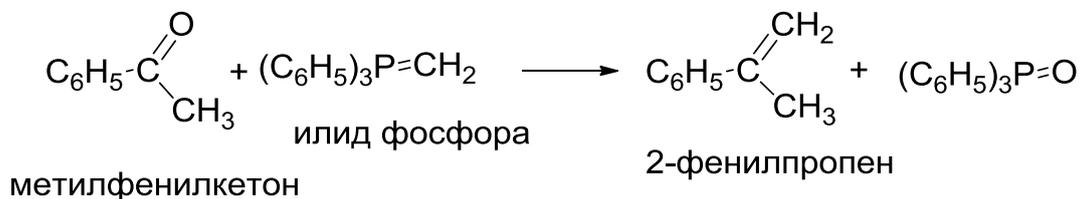
в) дегалогенирование вицинальных дигалогенидов (разд. 6.5.4):



Восстановление алкинов (разд. 6.5.5):



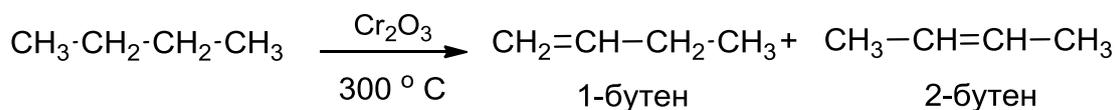
Реакция Виттига (разд. 6.5.6):



6.5.1. Промышленное получение низших алкенов

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

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



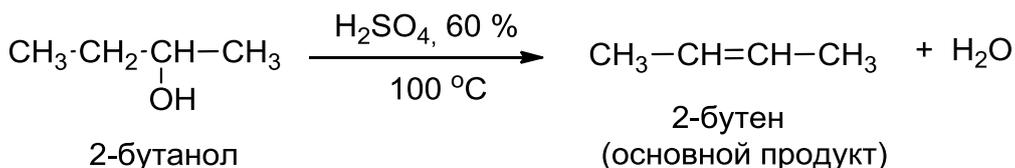
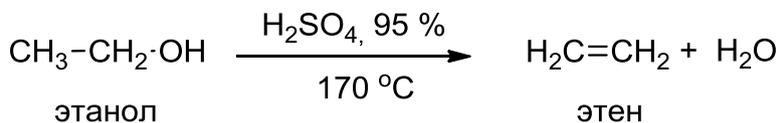
6.5.2. Дегидратация спиртов

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

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

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

первичные < вторичные < третичные

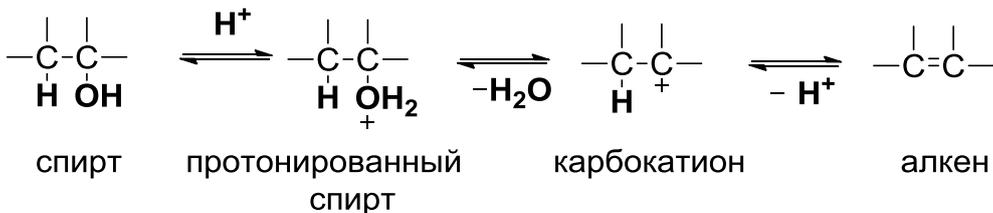


Вода отщепляется от спиртов *по правилу Зайцева*: атом водорода отщепляется от соседнего, наименее *гидрогенизированного* (имеющего меньше атомов водорода) углеродного атома, т.е. образуется алкен с большим числом алкильных заместителей при двойной связи. Эта закономерность была открыта русским химиком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

Механизм дегидратации

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

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



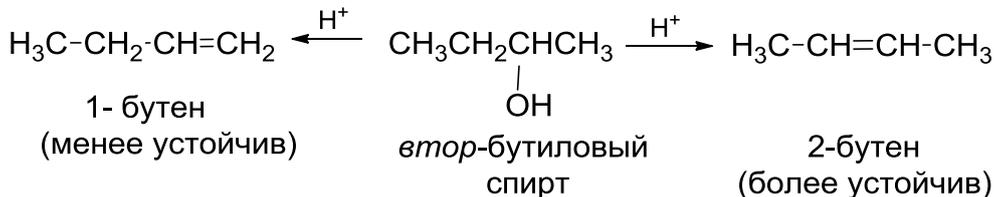
E1-механизм – это **мономолекулярное элиминирование**, т.е. в стадии, определяющей скорость реакции (лимитирующей стадии), участвует одна молекула или одна частица.

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

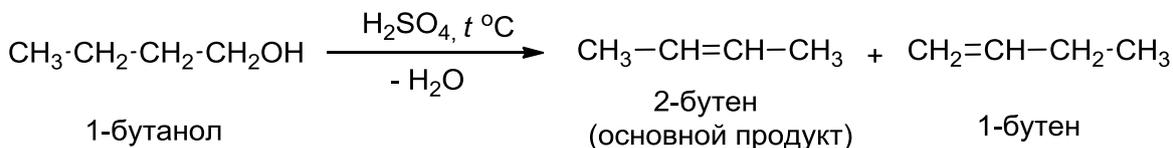
Ориентация. Отщепление протона от карбокатиона происходит таким образом, что *предпочтительно* образуется наиболее устойчивый алкен. Относительную устойчивость алкенов можно определить, исходя из числа алкильных групп, связанных с атомом углерода двойной связи, и из сопряжения с бензольным кольцом или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

Например:

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



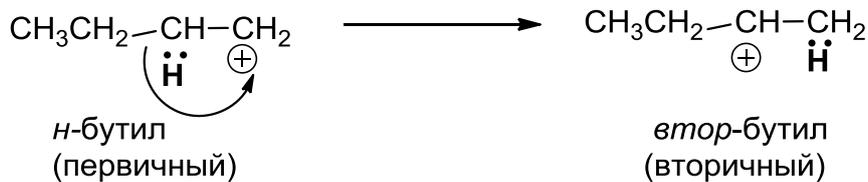
Перегруппировки. Известно, что при дегидратации первичного бутилового спирта основным продуктом реакции является 2-бутен:



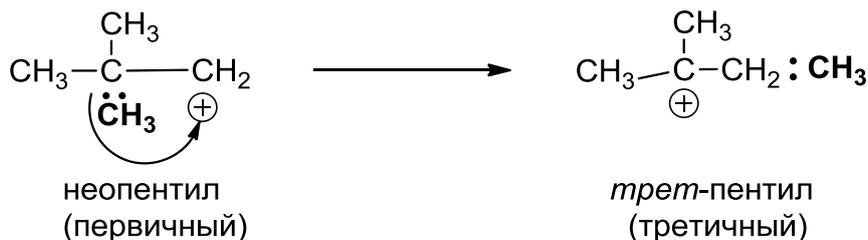
В качестве промежуточного продукта в данной реакции образуется первичный карбокатион – бутил. Известно, что карбокатион может перегруппировываться и что эта перегруппировка происходит всякий раз, когда 1,2-перенос водорода или алкильной группы может привести к образованию более устойчивого карбокатиона.

Например:

а) 1,2-гидридный сдвиг:



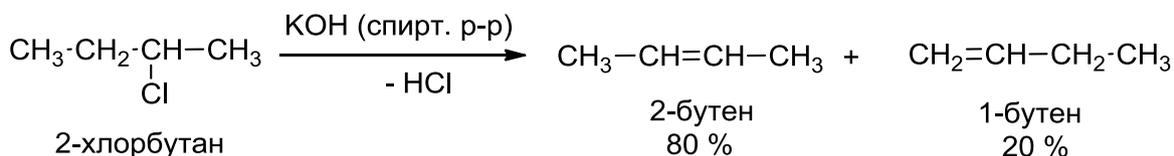
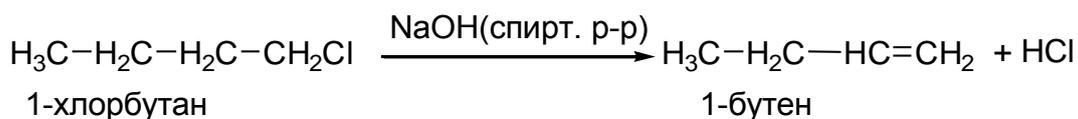
б) 1,2-алкильный сдвиг:



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

6.5.3. Дегидрогалогенирование алкилгалогенидов

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



Из приведенных примеров видно, что в некоторых случаях при элиминировании образуется смесь алкенов. Когда возможно образование двух изомеров, главным продуктом реакции будет алкен, имеющий

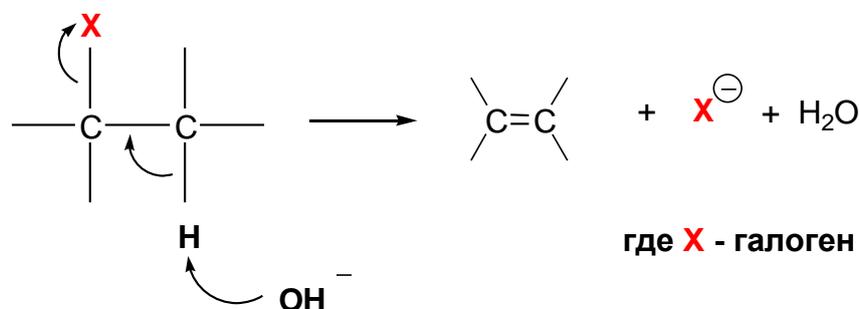
большее число алкильных групп при углеродах двойной связи. Чем больше степень замещения при двойной связи, тем термодинамически устойчивее алкен. Так, 2-хлорбутан может давать два изомера – 1-бутен и 2-бутен. Однако основным продуктом дегидрогалогенирования будет более стабильный 2-бутен.

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

третичные > вторичные > первичные

Механизм дегидрогалогенирования

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

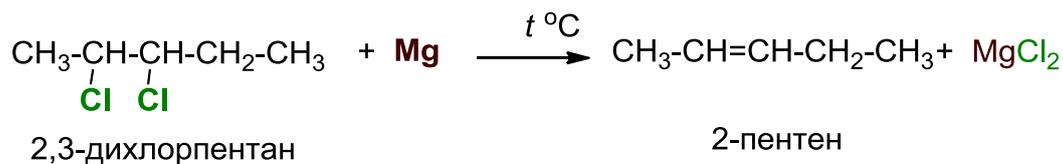


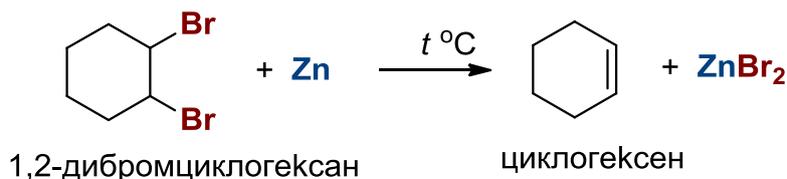
Стрелками на схеме указано направление сдвига электронов.

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

6.5.4. Дегалогенирование вицинальных дигалогенидов

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

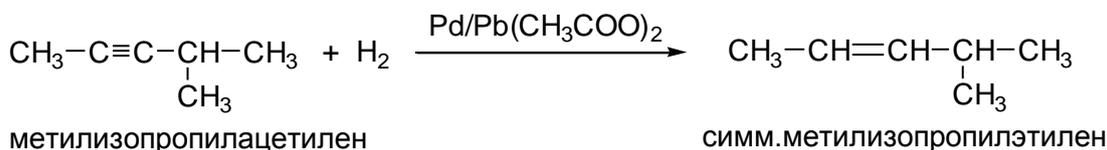




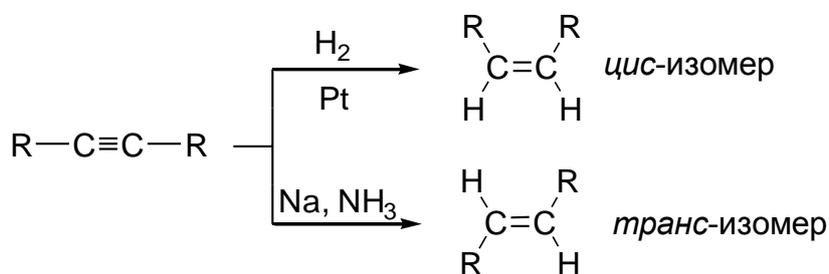
Реакция эта важна как метод, позволяющий временно «защищать» двойную связь: алкен может быть насыщен бромом, а затем регенерирован.

6.5.5. Восстановление алкинов

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



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



6.5.6. Реакция Виттига

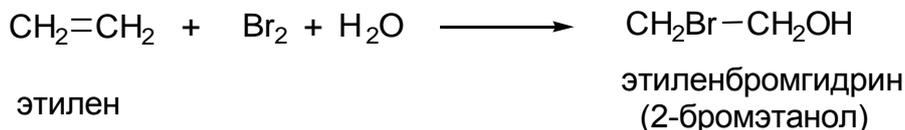
В 1954 г. Виттиг (Тюбингенский университет) опубликовал наиболее универсальный метод синтеза алкенов из карбонильных соединений, который эквивалентен замене кислорода карбонильной группы =O в альдегидах и кетонах на группу =CH₂, =CHR или =CR₂.

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

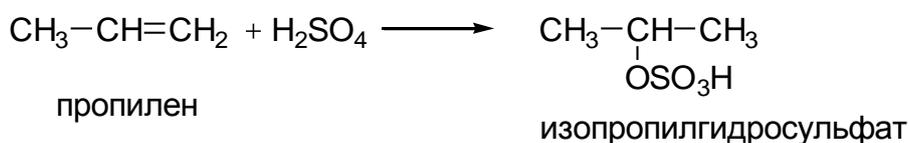
б) гидрогалогенирование (разд. 6.6.2.2):



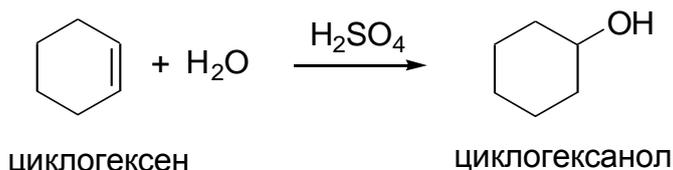
в) гидрогалогенирование. Образование галогенгидринов (разд. 6.6.2.3):



г) присоединение серной кислоты (разд. 6.6.2.4):

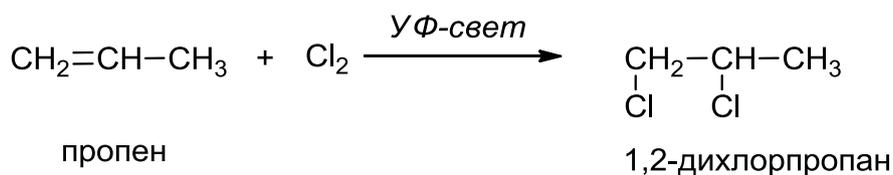


д) гидратация алкенов (разд. 6.6.2.5):

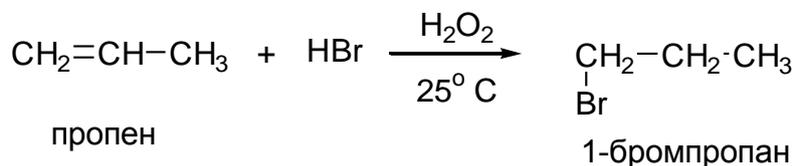


Реакции свободно-радикального присоединения (разд. 6.6.3):

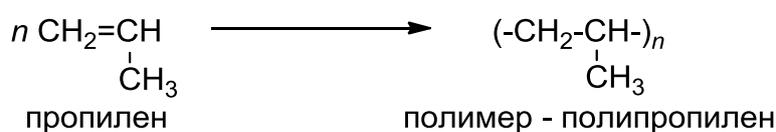
а) присоединение галогенов (разд. 6.6.3.1):



б) присоединение бромоводорода (разд. 6.6.3.2):

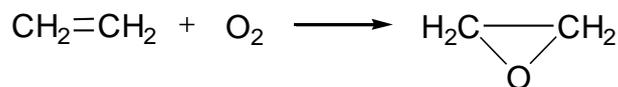


Полимеризация алкенов (разд. 6.6.4):



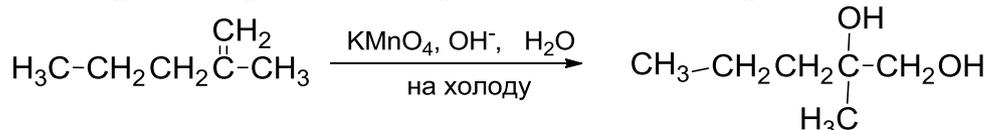
Окисление (разд. 6.6.5):

а) эпоксидирование (разд. 6.6.5.1):



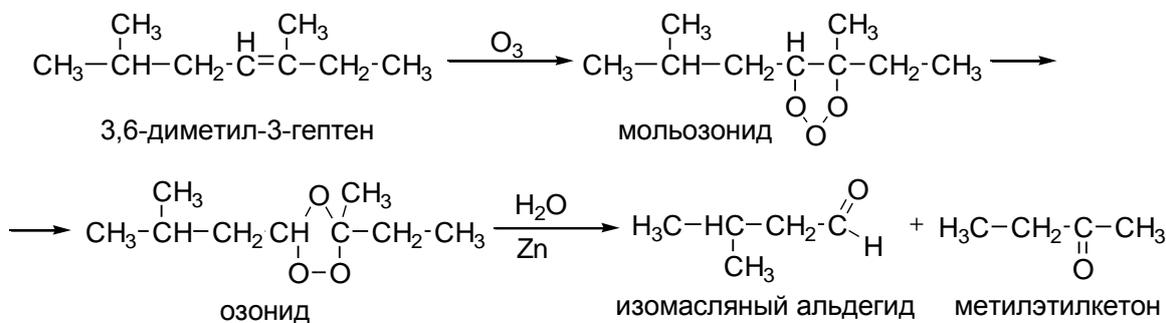
этиленоксид,
окись этилена

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

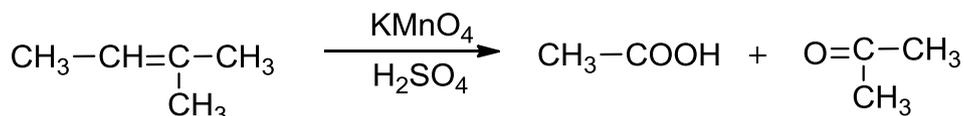


2-метил-1,2-пентадиол

в) озонлиз (разд. 6.6.5.3)

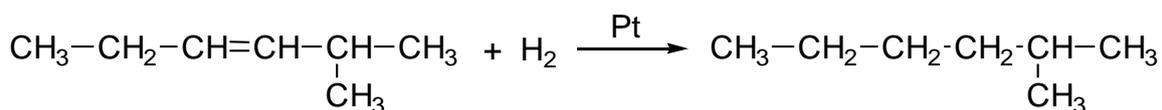


г) окисление с деструкцией в жестких условиях (разд. 6.6.5.4)



6.6.1. Каталитическое гидрирование

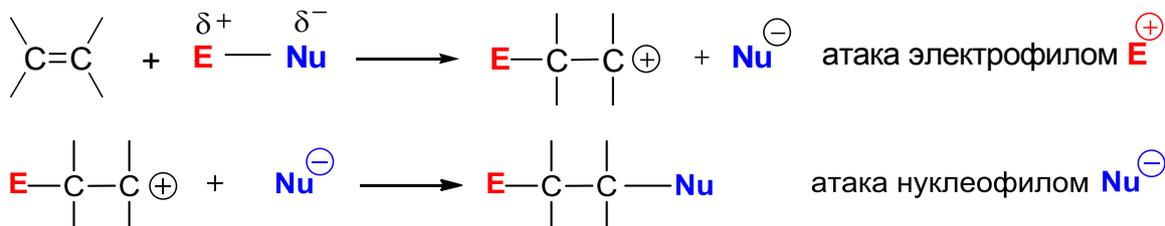
Гидрирование – общий метод превращения двойной углерод-углеродной связи в простую углерод-углеродную связь. Олефины присоединяют водород в присутствии катализаторов (Pt, Pd, Ni):



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

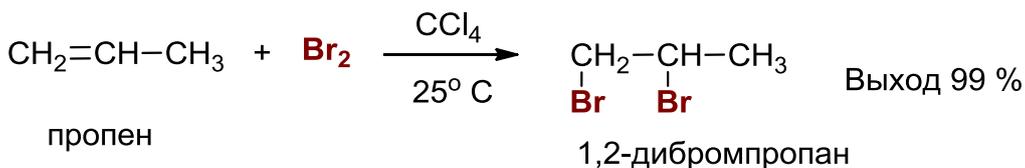
6.6.2. Реакции электрофильного присоединения

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



6.6.3. Присоединение галогенов

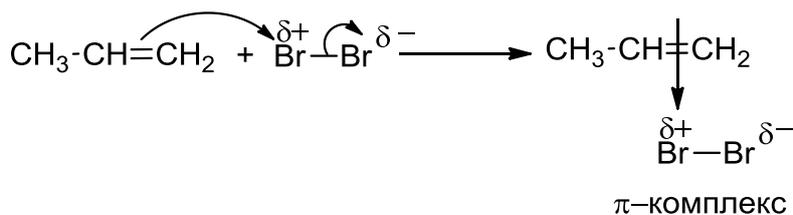
Алкены легко реагируют с растворами Br_2 или Cl_2 (I_2 значительно менее активен) в инертном растворителе, например, CCl_4 , образуя вицинальные дигалогениды:

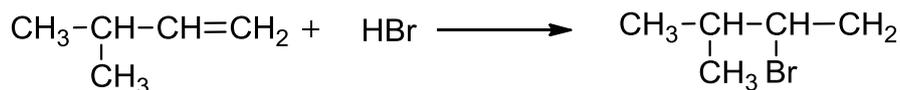


Присоединение галогена происходит быстро при комнатной температуре и не требует облучения УФ-светом. Эта реакция проходит с высоким выходом и является лучшим методом получения вицинальных дигалогенидов.

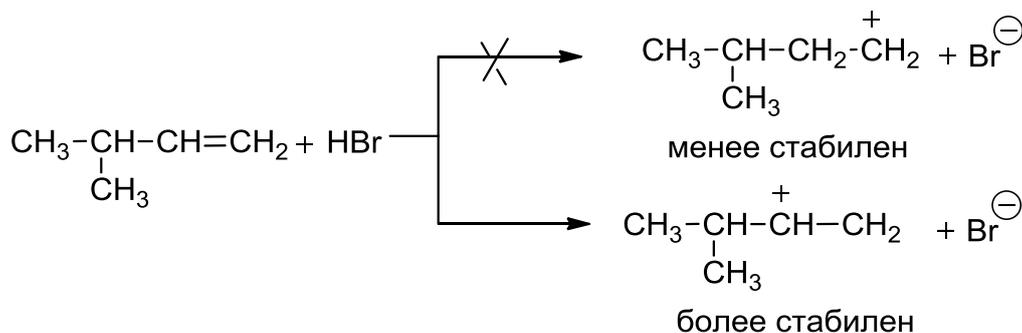
Механизм реакции:

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

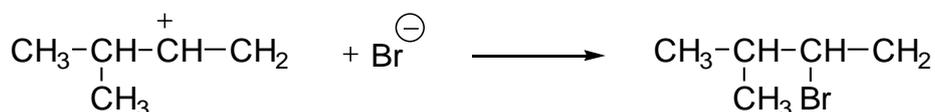




Такое направление присоединения можно объяснить, исходя из механизма электрофильного присоединения галогеноводородов (механизм A_E , или Ad_E). При взаимодействии пропилена с хлороводородом возможно образование двух карбокатионов:

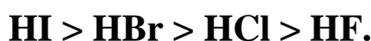


Изопропил-катион более стабилен, чем пропил-катион, благодаря положительному индукционному эффекту двух метильных групп и большему эффекту сверхсопряжения (гл. 2). Более устойчивому катиону соответствует более устойчивое переходное состояние с меньшей энергией активации. Таким образом, вторичный катион образуется быстрее, чем первичный. Далее более устойчивый катион присоединяет анион галогена:



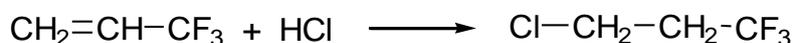
Более точно правило Марковникова можно сформулировать так: **присоединение протона к алкену происходит с образованием наиболее стабильного карбокатиона.**

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



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

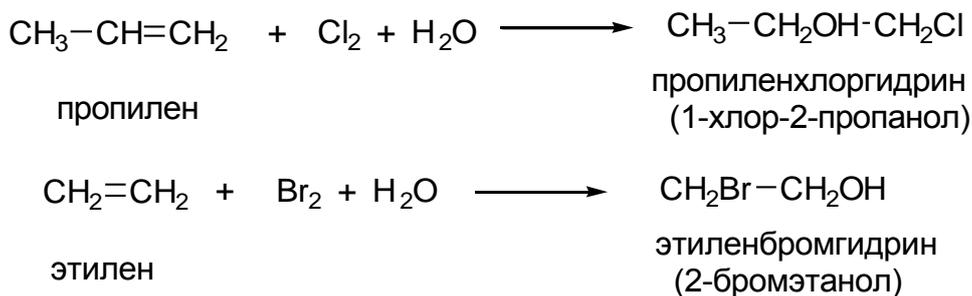
В редких случаях галогеноводороды присоединяются к алкенам против правила Марковникова. Подобное присоединение наблюдается, если при двойной связи алкена находятся сильные электроноакцепторные группы, например:



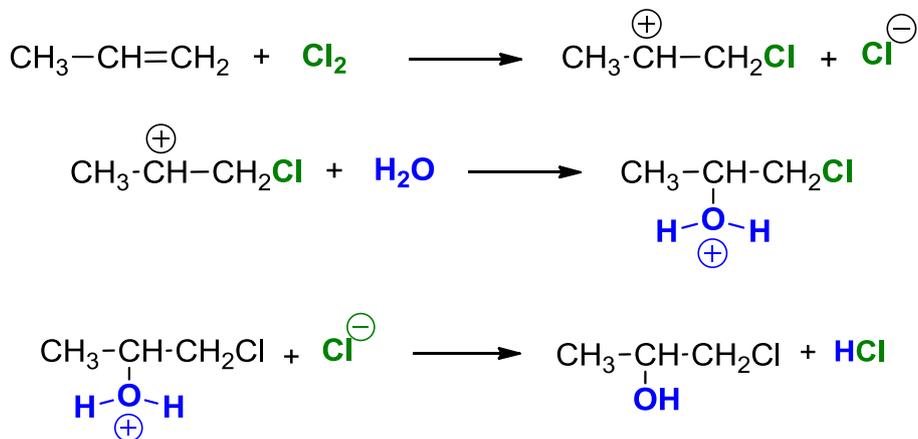
В данном случае, электроноакцепторный заместитель CF_3 , благодаря сильному $-I$ -эффекту в большей мере дестабилизирует вторичный карбокатион $\text{CH}_3\text{CH}^+\text{CF}_3$, чем первичный $^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$, т.к. в последнем группа CF_3 более удалена от положительно заряженного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

6.6.5. Гипогалогенирование. Образование галогенгидринов

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

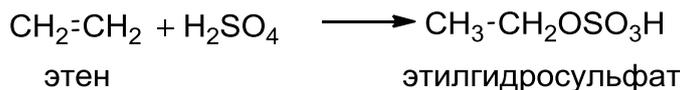


Реакции протекают, как показано выше, с первоначальной электрофильной атакой галогена на двойную связь и последующим взаимодействием образующегося карбокатиона или галогенониевого иона с нуклеофилом – водой:

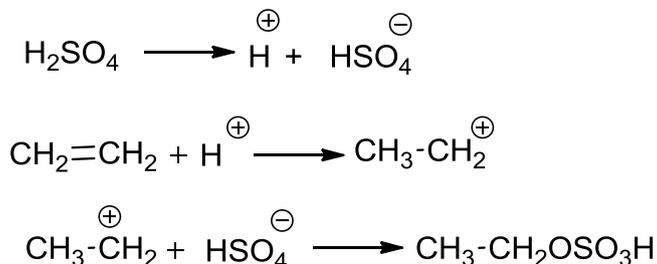


6.6.6. Присоединение серной кислоты

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

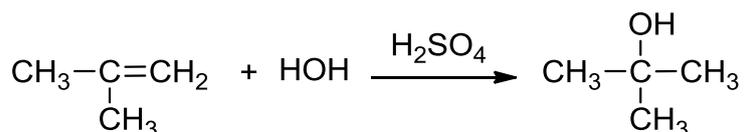


Реакция протекает по обычному механизму электрофильного присоединения в соответствии с правилом Марковникова:



6.6.7. Гидратация алкенов

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

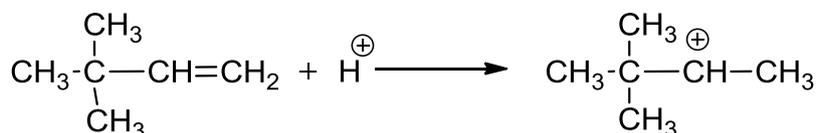


В некоторых случаях при гидратации алкенов образуется смесь спиртов:

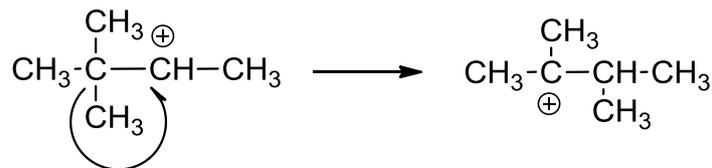


Для объяснения этого явления рассмотрим механизм гидратации:

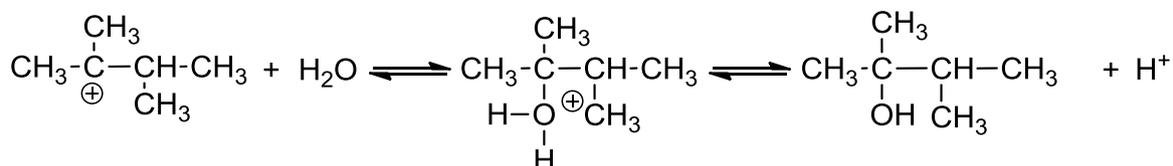
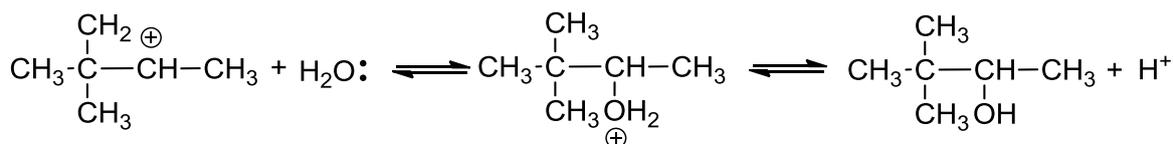
1. Реакция начинается с протонирования алкена:



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



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



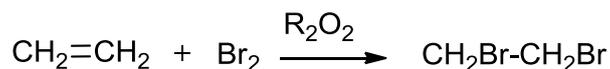
В целом реакция носит равновесный характер и сдвигается вправо с повышением избытка воды. Гидратация алкенов широко используется в промышленности для синтеза низших спиртов.

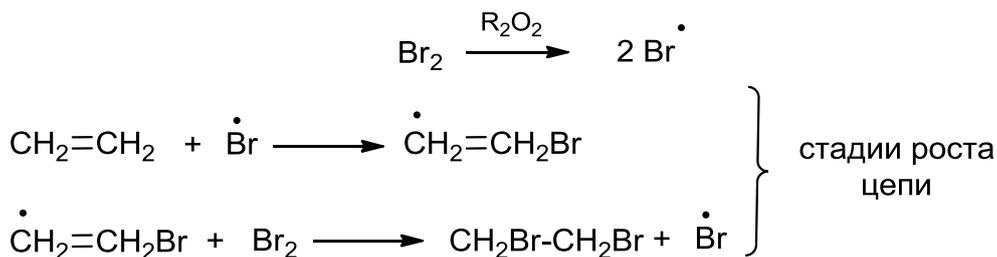
6.6.8. Реакции свободно-радикального присоединения

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

6.6.8.1. Присоединение галогенов

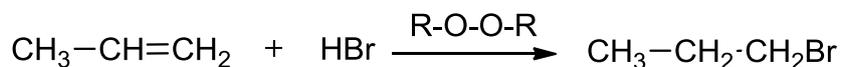
Хлор и бром могут присоединяться к π -связи по свободнорадикальному механизму, но только в присутствии инициаторов, вызывающих появление свободных радикалов, например при УФ-облучении или в присутствии пероксидов:



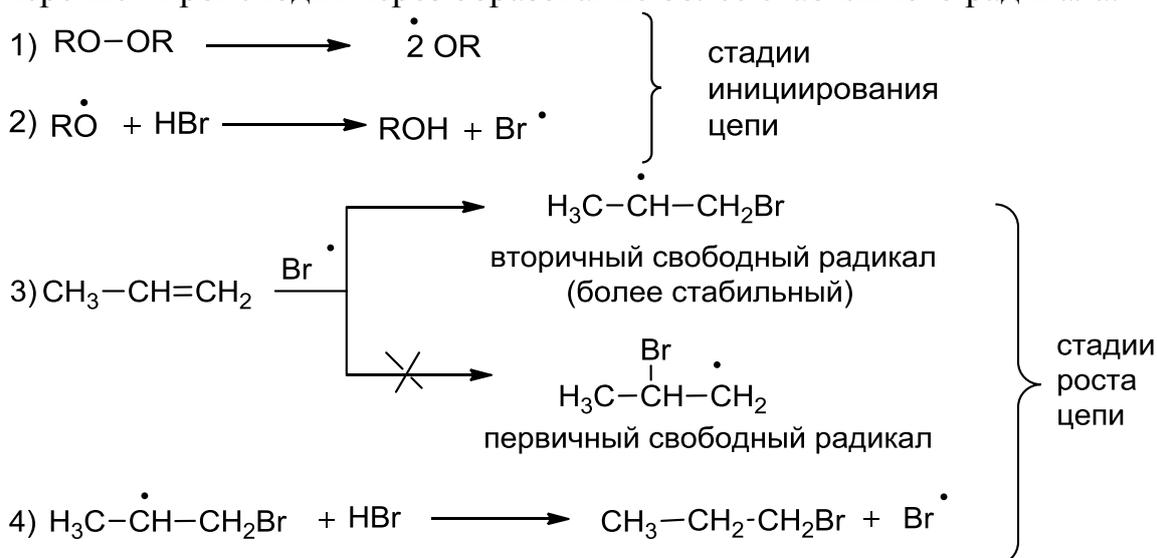
Механизм реакции:

6.6.8.2. Гидробромирование против правила Марковникова

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

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


Механизм реакции

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



6.6.9. Реакции полимеризации

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

Мономер – низкомолекулярное вещество, из которого получают полимер.

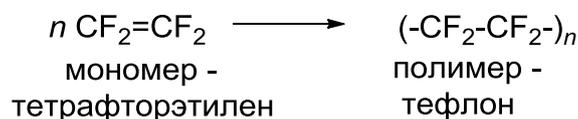
Структурное звено (элементарное звено) – многократно повторяющаяся в макромолекуле группа атомов. Молекула мономера и структурное звено одинаковы по составу, но имеют различное строение. Рассмотрим получение полиэтилена из этилена:



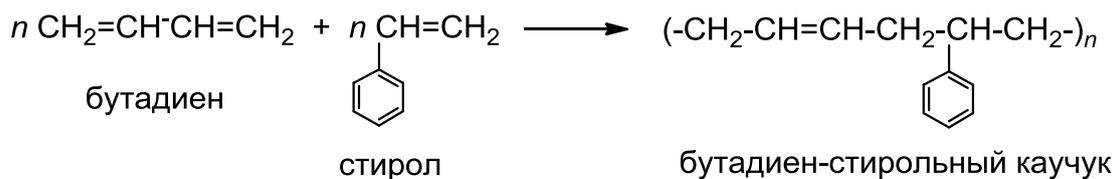
В приведенном примере в молекуле мономера присутствует двойная связь, в структурном звене полиэтилена её нет.

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

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



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

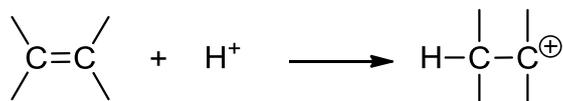


Мы используем в быту огромное количество полимеров: полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид, тефлон и др.

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

Ионная полимеризация

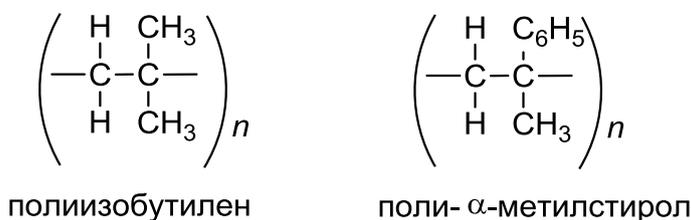
Полимеризация многих алкенов инициируется малыми количествами протонных кислот или кислот Льюиса (например: H^+ , BF_3 , AlCl_3). Полимеризация начинается с кислотно-основной реакции между алкеном (основанием Льюиса) и кислотой Льюиса с образованием карбокатионов (реакция Ad_E):



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

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

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



Простые алкены не присоединяют анионы и не образуют устойчивых карбанионов. Однако если промежуточный карбанион окажется относительно устойчивым, становится возможным присоединение основания к соответствующему алкenu и дальнейшее взаимодействие обра-

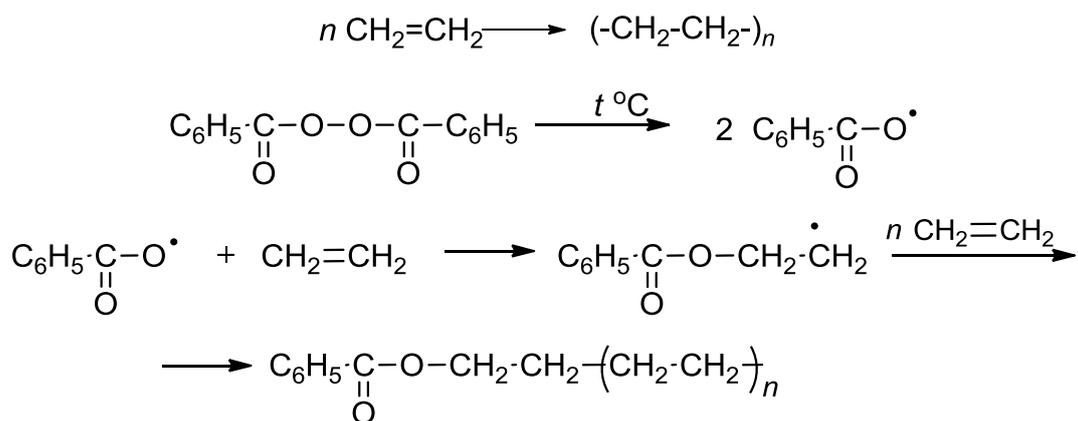
зовавшегося карбаниона с алкеном по рассмотренному выше типу. Классическим примером анионной полимеризации является образование полиакрилонитрила:



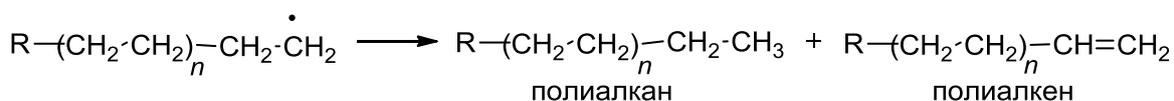
Свободнорадикальная полимеризация

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

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



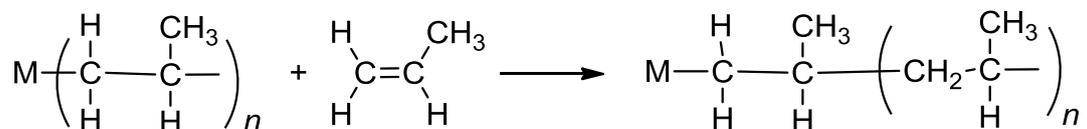
Обрыв цепи может произойти вследствие димеризации большого радикала или его диспропорционирования в смеси до полимерных алкана и алкена:



Координационная полимеризация

В 1963 г. К. Циглер и Дж. Натта получили Нобелевскую премию по химии за создание катализаторов, позволяющих контролировать процесс полимеризации алкенов, таких, как пропилен. Катализаторы Циглера – Натта представляют собой комплексные соединения, состоящие из восстановителя и соли переходного металла. Наиболее распространенный из них – комплекс триэтилалюминия с хлоридом титана

$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{TiCl}_4$. С помощью таких катализаторов мономер внедряется в связь между металлом и растущей полимерной цепью:



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

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

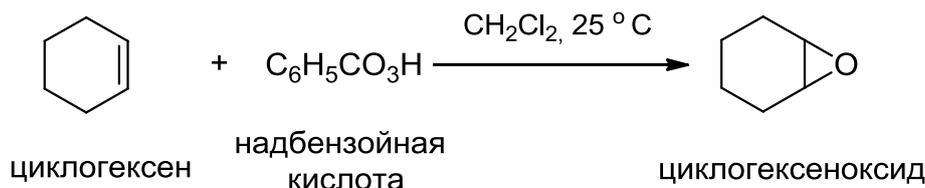
6.6.10. Окисление

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

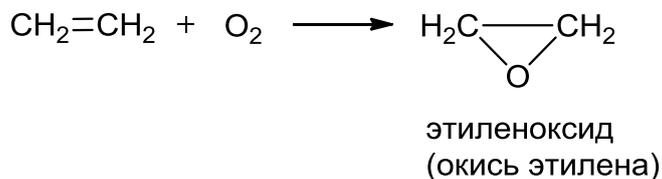
Возможные продукты окисления алкенов – эпоксида, vicинальные диолы, альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты и диоксид углерода.

6.6.10.1. Эпоксидование

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

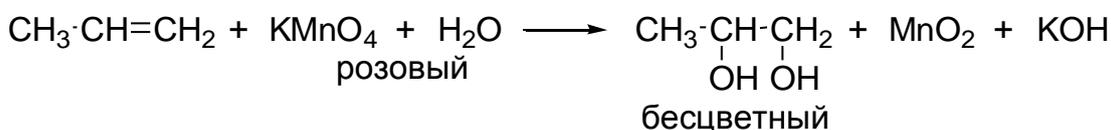


Эпоксиды образуются при окислении олефинов кислородом воздуха в присутствии серебряного катализатора:



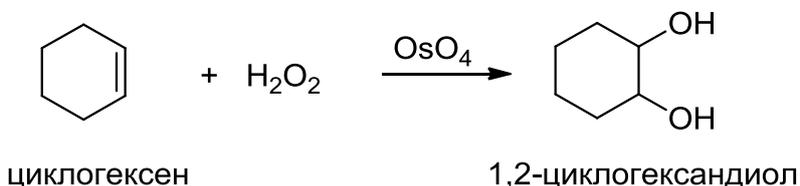
6.6.10.2. Гидроксילирование. Образование диолов

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



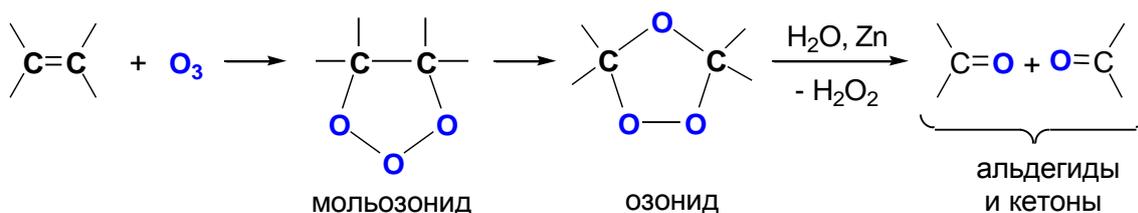
Гидроксילирование проводят при комнатной температуре в нейтральной или слабощелочной среде. Гидроксילирование алкенов – наиболее важный метод получения гликолей.

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



6.6.10.3. Озонолиз. Определение структуры алкенов методом озонирования

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



6.6.11. Химические тесты на алкены (качественные реакции)

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

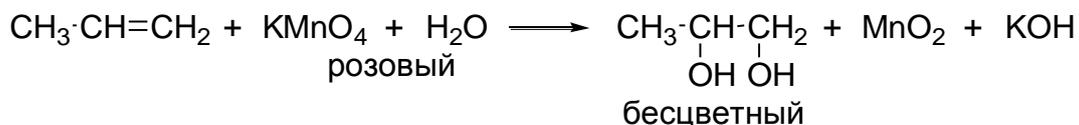
В качестве характерной пробы выбирают реакцию, которая протекает быстро, которую удобно проводить и которая вызывает легко наблюдаемые изменения – появление или исчезновение окраски, выделение газа, образование или исчезновение осадка.

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

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



или холодного разбавленного раствора перманганата калия (проба Байера):



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

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

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

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



6.7. Применение алкенов

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

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

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

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

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

Амилены с нормальным строением изомеризуют в изоамилены.

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

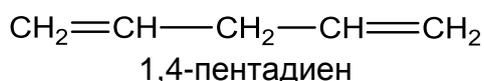


Глава 7

АЛКАДИЕНЫ

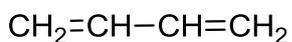
Алкадиены – это углеводороды состава C_nH_{2n-2} , содержащие две связи $C=C$. В зависимости от взаимного расположения двойных связей алкадиены делят на три типа: изолированные, сопряженные и кумулированные.

Если двойные связи разделены в углеродной цепи двумя или более одинарными связями, то такие двойные связи называются **изолированными**, например:

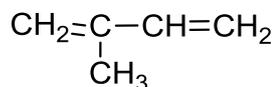


Химические свойства алкадиенов с изолированными двойными связями не отличаются от свойств алкенов с той лишь разницей, что в реакции могут вступать не одна, а две двойные связи независимо друг от друга.

Если двойные связи разделены в цепи только одной σ -связью, то их называют **сопряженными**. Важнейшие представители сопряженных диенов:



дивинил



изопрен

Модель сопряженного диена – изопрена приведена на рис. 7.1.

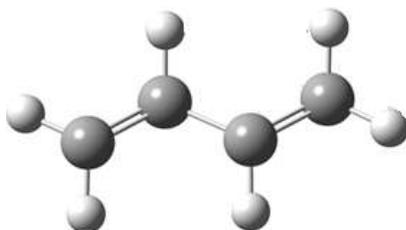
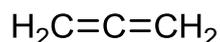


Рис. 7.1. Модель молекулы дивинила
(1,3-бутадиена)

Существуют также диены с кумулированными связями (примыкающими к одному атому углероду), называемые **алленами**, например:

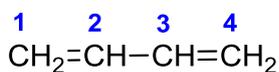


аллен

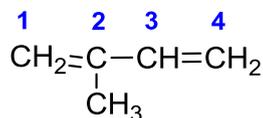
Далее рассмотрим только сопряженные диены, имеющие большое практическое значение.

7.1. Номенклатура

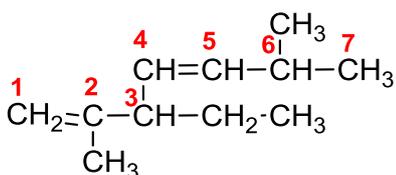
Главную цепь в алкадиенах выбирают так, чтобы она содержала обе двойные связи, и нумеруют с того конца, при котором сумма номеров положений двойных связей минимальна. В названии соответствующего алкана окончание **-ан** заменяется на **-диен**.



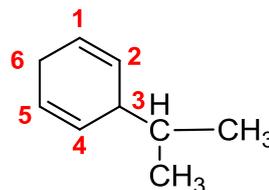
1,3-бутадиен



2-метил-1,3-бутадиен



2-метил-3-этил-1,4-гептадиен



3-изопропил-1,4-циклогексадиен

7.2. Строение сопряженных диенов

В сопряженных диенах π -электронные облака двойных связей перекрываются между собой и образуют единое π -электронное облако. В сопряженной системе π -электроны уже не принадлежат определенным связям, они делокализованы по всем атомам, поэтому структуру диенов можно изобразить на примере 1,3-бутадиена следующим образом:

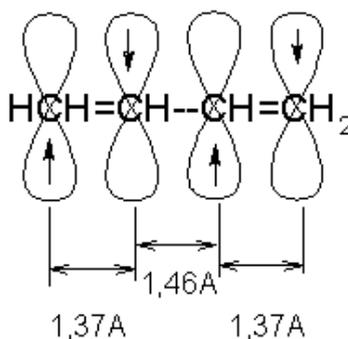


Рис. 7.2. Строение 1,3-бутадиена

Установлено, что двойные связи в молекуле 1,3-бутадиена (C_1-C_2 и C_3-C_4) (рис. 7.2) несколько длиннее (0,136 нм), чем двойная связь в этилене (0,134 нм). Простая же связь (C_2-C_3), расположенная между двумя двойными связями, короче обычной σ -связи (0,146 нм в 1,3-бутадиене)

и 0,154 нм в этане). Причина такого «выравнивания» длин углерод-углеродных связей в дивиниле состоит в том, что $2p$ -орбитали всех четырех углеродных атомов перекрываются между собой (правда, это перекрывание между C_2 и C_3 несколько меньше) с образованием единой молекулярной орбитали с равномерным по своей молекуле p -электронным облаком.

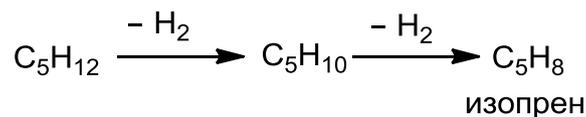
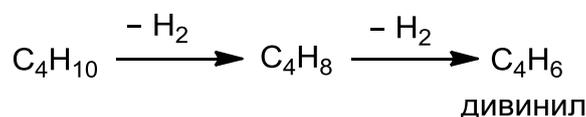
Взаимодействие двух соседних p -связей способствует процессу взаимного влияния атомов в такой системе (эффект сопряжения). Это приводит к снижению общей энергии молекулы, и в результате повышается ее устойчивость. В то же время, молекула дивинила при химических реакциях ведет себя намного активнее, чем обычный алкен. Особенно это проявляется в реакциях присоединения.

7.3. Физические свойства

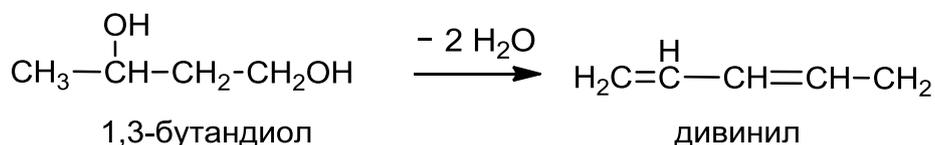
1,3-Бутадиен – легко сжигающийся газ с неприятным запахом. Изопрен – жидкость с $T_{\text{кип}}$ 34 °С. Аллен (1,2-пропадиен) – газ. По сравнению с алканами и алкенами диены имеют большие значения показателя преломления.

7.4. Способы получения сопряженных диенов

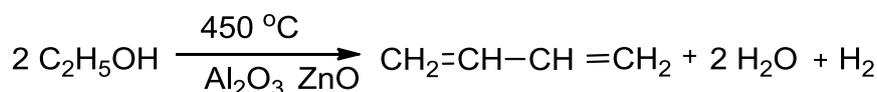
1. Дегидрирование алканов и алкенов (разд. 7.4.1):



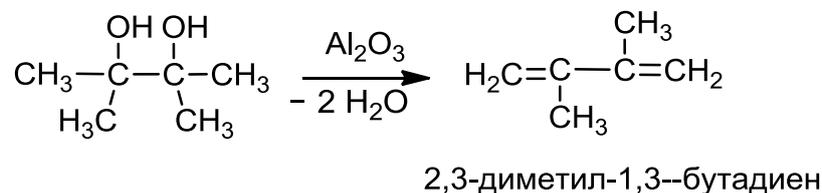
2. Дегидратация двухатомных спиртов (гликолей или пинаконов) (разд. 7.4.2):



3. Дегидратация и дегидрирование этанола (метод С.В. Лебедева) (разд. 7.4.3):

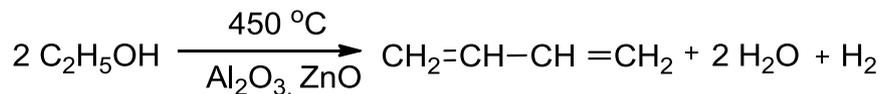


При дегидратации пинаконов (дитретичные гликоли) в присутствии оксида алюминия образуются замещенные сопряженные диеновые углеводороды:



7.4.3. Дегидратация и дегидрирование этанола

Этот одностадийный способ получения дивинила разработал советский химик, академик Лебедев Сергей Васильевич в 1926–1928 гг. **Реакция Лебедева** протекает при повышенной температуре в присутствии цинк-алюминиевого катализатора:



Реакция включает следующие стадии: дегидрирование спирта до альдегида, альдольную конденсацию альдегида, восстановление альдоля до диола и его дегидратацию.

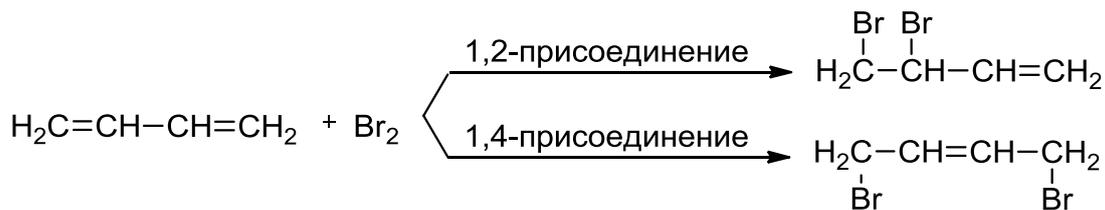
С 1932 г. благодаря реакции Лебедева и его работам по получению каучуков и резины в СССР начали получать синтетический каучук в промышленном масштабе.

7.5. Химические свойства сопряженных диенов

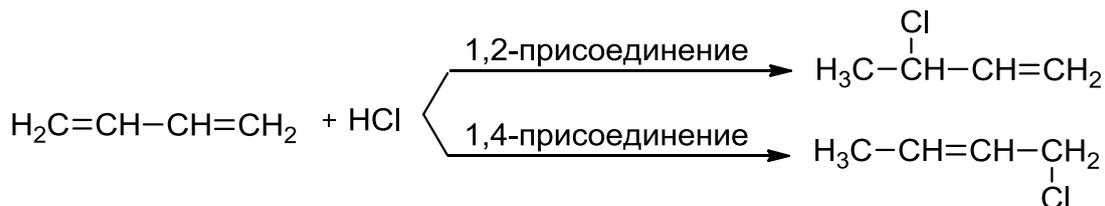
Для сопряженных диенов известны все реакции, характерные для алкенов. Однако их поведение отличает ряд особенностей. Особенность сопряженных диенов состоит в том, что две двойные связи в их молекулах функционируют как единое целое, поэтому реакции присоединения могут протекать в двух направлениях: а) к одной из двойных связей (1,2-присоединение) или б) в крайние положения сопряженной системы с образованием новой двойной связи в центре системы (1,4-присоединение).

В реакциях электрофильного присоединения A_E сопряженные диены более активны, чем алкены, т.к. реакции присоединения к ним электрофилов протекают через образование термодинамически стабильных карбокатионов аллильного типа:

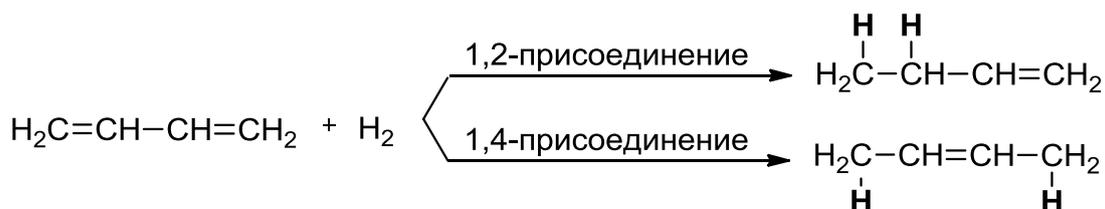
1. Галогенирование (разд. 7.5.1):



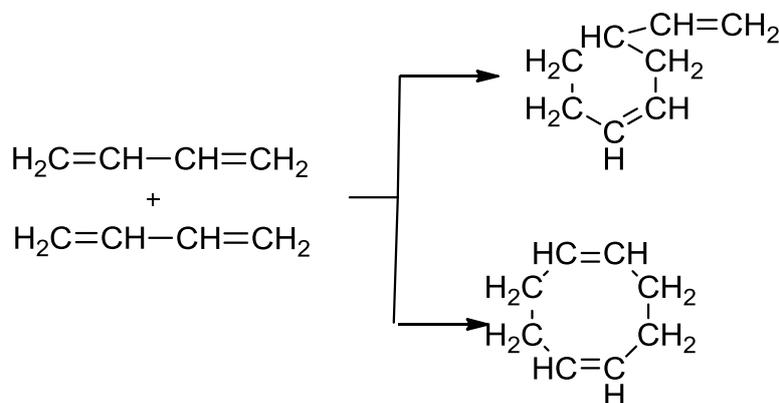
2. Гидрогалогенирование (разд. 7.5.2):



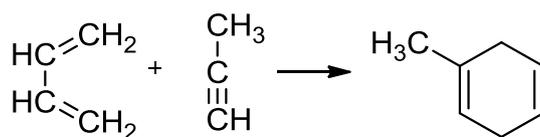
3. Гидрирование (разд. 7.5.3):



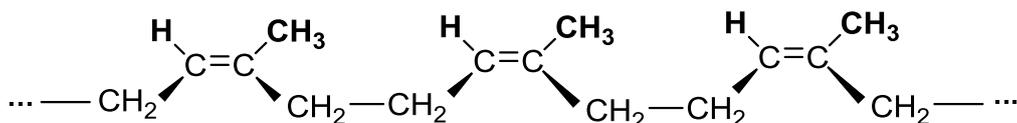
4. Димеризация (разд. 7.5.4):



4. Диеновый синтез (реакция Дильса – Альдера) (разд. 7.5.5):

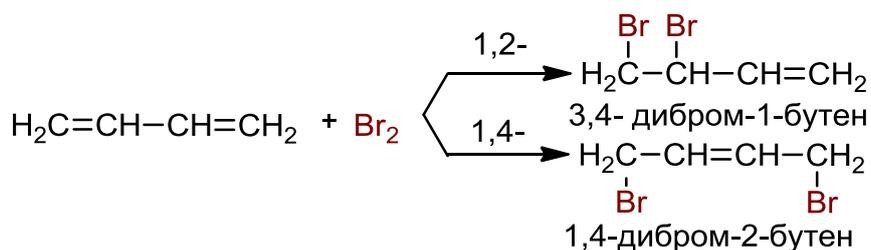


5. Полимеризация (разд. 7.5.6):

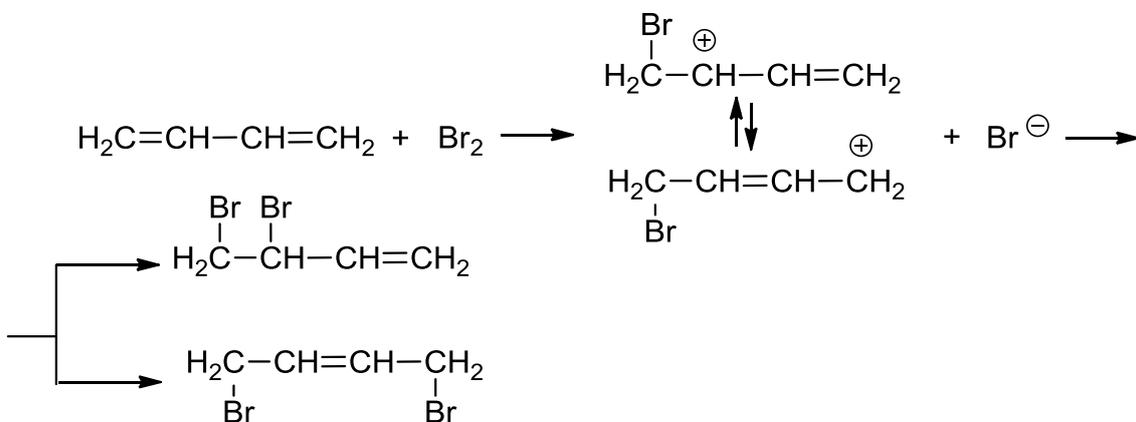


7.5.1. Галогенирование

1,3-Бутадиен взаимодействует с бромом, давая смесь продуктов 1,2- и 1,4-присоединения:



Наличие двух разных типов присоединения объясняется механизмом реакции:



Промежуточно образующийся карбокатион является резонансным гибридом, в котором положительный заряд рассредоточен между атомами углерода в положениях 2 и 4, и поэтому содержит два реакционных центра, по которым может присоединяться нуклеофил (Br^-). Соотношение продуктов определяется температурой реакции. Продукт 1,4-присоединения термодинамически более стабилен и преобладает при проведении реакции в условиях термодинамического контроля (40°C). Продукт 1,2-присоединения образуется с большей скоростью и преобладает при проведении реакции в условиях кинетического кон-

троля ($-80\text{ }^{\circ}\text{C}$). Энергетическая диаграмма процесса бромирования бутадиена представлена на рис. 7.3.

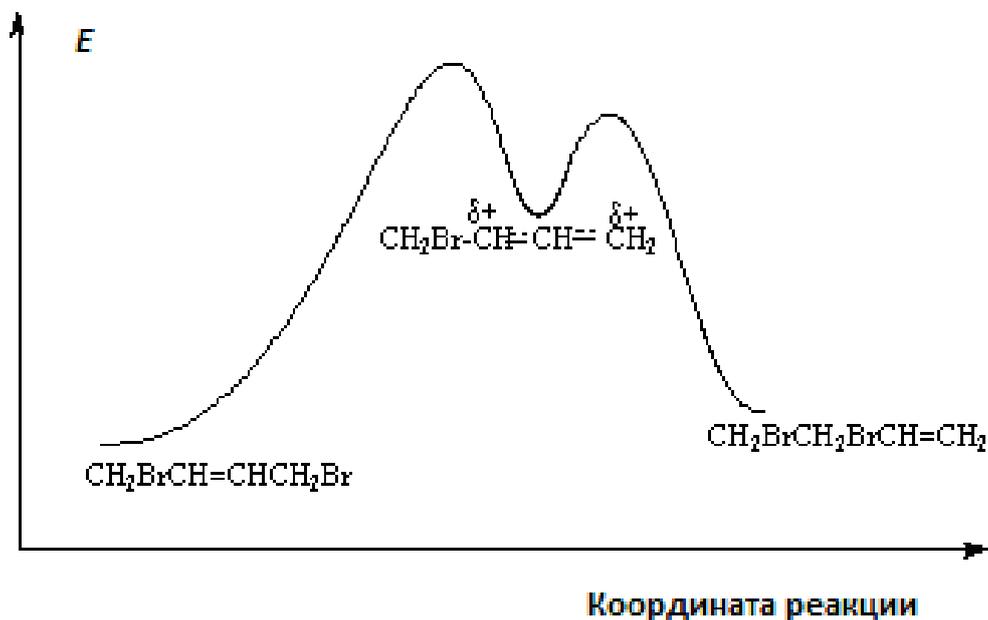
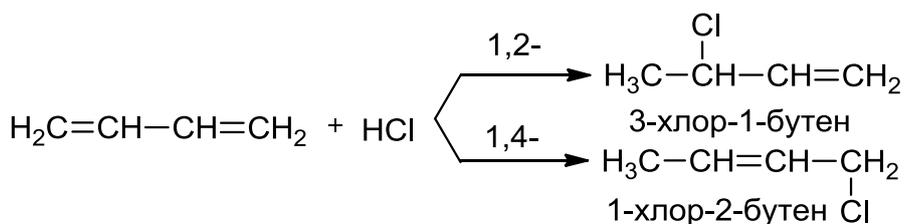


Рис. 7.3. Энергетическая диаграмма процесса бромирования 1,3-бутадиена

7.5.2. Гидрогалогенирование

Аналогично протекает присоединение галогеноводородов к сопряженным диенам:



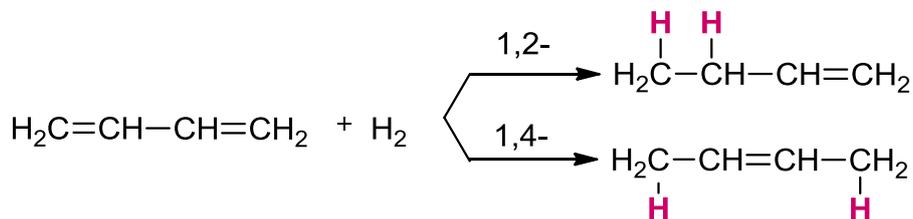
При этом присоединение осуществляется по правилу Марковникова.

Если присоединение HCl идет при $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$, то образуется 80 % продукта 1,2-присоединения и 20 % продукта 1,4-присоединения; если же реакцию проводить при $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, то соотношение продуктов будет обратным.

7.5.3. Гидрирование

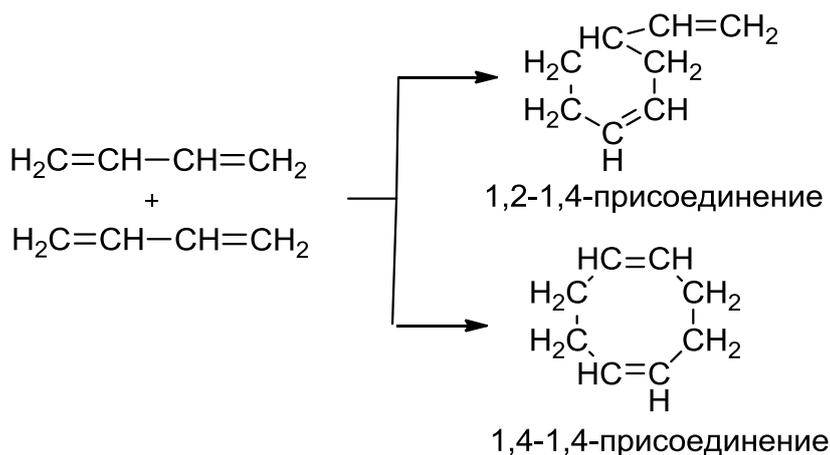
При гидрировании выход продуктов 1,4- или 1,2-присоединения зависит от характера реагента и от условий проведения реакции. Например, водород в момент выделения (при взаимодействии цинка с со-

ляной кислотой) присоединяется в положения 1,4-, а газообразный водород (над катализатором Ni) – в положения 1,2- или гидрирует диен полностью – до бутана:



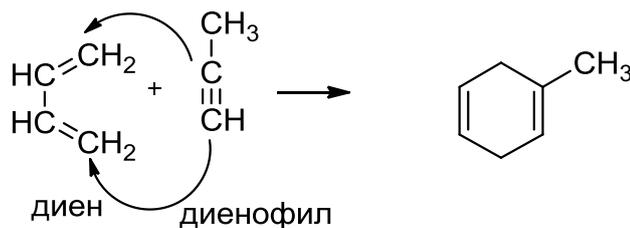
7.5.4. Димеризация

При нагревании молекулы диеновых углеводородов способны присоединяться друг к другу таким образом, что одна из них реагирует в 1,2-положении, а другая – в 1,4-положении. Одновременно в небольших количествах получается также продукт присоединения обеих молекул в 1,4-положения.



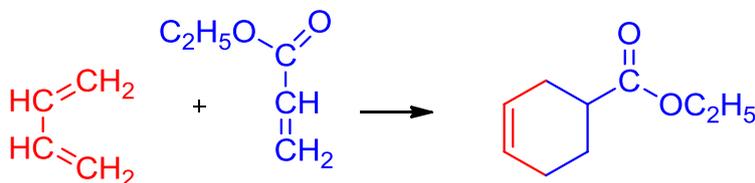
7.5.5. Диеновый синтез. Реакция Дильса – Альдера

Диеновый синтез заключается в 1,4-присоединении алкена, алкина или других непредельных соединений к диену с сопряженными двойными связями:



Непредельные соединения, вступающие в реакцию с диенами, называются *диенофилами*.

За открытие этой реакции немецкие химики О. Дильс и К. Альдер в 1950 г. были удостоены Нобелевской премии. В литературе диеновый синтез часто называют *реакцией Дильса – Альдера*, например:

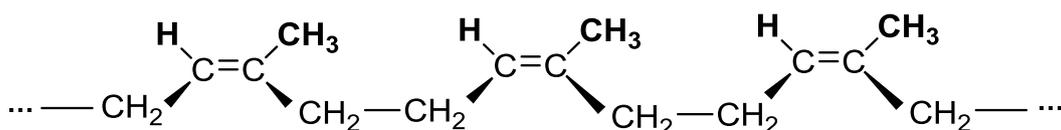


Диеновый синтез широко используют в органической химии для синтеза циклических и полициклических соединений, а также как метод аналитического определения диенов.

7.5.6. Полимеризация сопряженных диенов. Каучуки

Дивинил и изопрен вступают в полимеризацию и сополимеризацию (т.е. совместную полимеризацию) с другими непредельными соединениями, образуя каучуки. Каучуки – это эластичные высокомолекулярные материалы (эластомеры), из которых методом *вулканизации* (нагреванием с серой) получают резину.

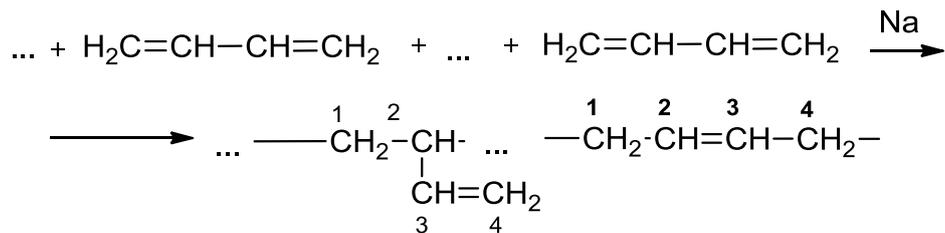
Натуральный каучук – природный высокомолекулярный непредельный углеводород состава (C₅H₈)_n, где *n* составляет 1000–3000 единиц. Установлено, что этот полимер состоит из повторяющихся звеньев 1,4-*цис*-изопрена и имеет стереорегулярное строение:



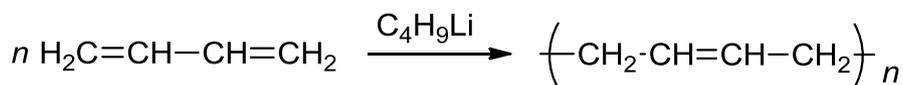
В природных условиях натуральный каучук образуется не путем полимеризации изопрена, а другим, более сложным способом.

Полимеризация 1,3-диенов может протекать либо по типу 1,4-присоединения, либо по смешанному типу 1,2- и 1,4-присоединения. Направление присоединения зависит от условий проведения реакции.

Первый синтетический каучук, полученный по методу С.В. Лебедева при полимеризации дивинила под действием металлического натрия, представлял собой полимер нерегулярного строения со смешанным типом звеньев 1,2- и 1,4-присоединения:



В присутствии органических пероксидов (радикальная полимеризация) также образуется полимер нерегулярного строения со звеньями 1,2- и 1,4-присоединения. Каучуки нерегулярного строения характеризуются невысоким качеством при эксплуатации. Избирательное 1,4-присоединение происходит при использовании металлорганических катализаторов (например, бутиллития $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$), который не только инициирует полимеризацию, но и определенным образом координирует в пространстве присоединяющиеся молекулы диена:



Таким образом получен стереорегулярный 1,4-*цис*-полиизопрен – синтетический аналог натурального каучука. Данный процесс идет как ионная полимеризация.

Для практического использования каучуки превращают в резину.

Резина – это вулканизованный каучук с наполнителем (сажа). Суть процесса вулканизации заключается в том, что нагревание смеси каучука и серы приводит к образованию трехмерной сетчатой структуры из линейных макромолекул каучука, придавая ему повышенную прочность. Атомы серы присоединяются по двойным связям макромолекул и образуют между ними сшивающие дисульфидные мостики:

Сетчатый полимер более прочен и проявляет повышенную упругость – высокоэластичность (способность к высоким обратимым деформациям).

В зависимости от количества сшивающего агента (серы) можно получать сетки с различной частотой сшивки. Предельно сшитый натуральный каучук – *эбонит* – не обладает эластичностью и представляет собой твердый материал.

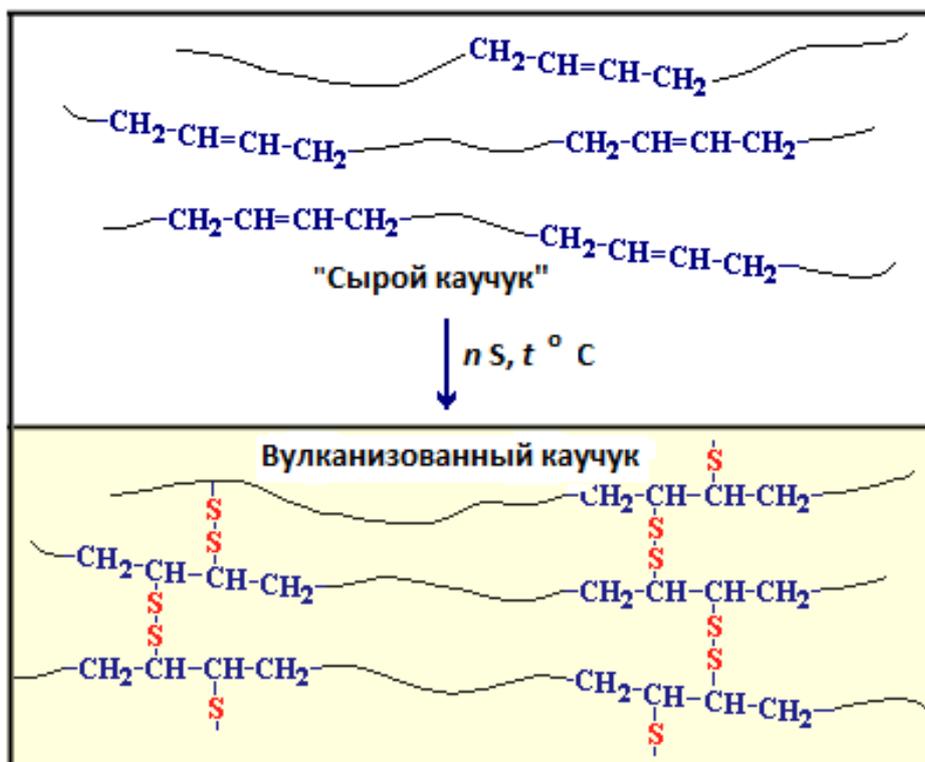
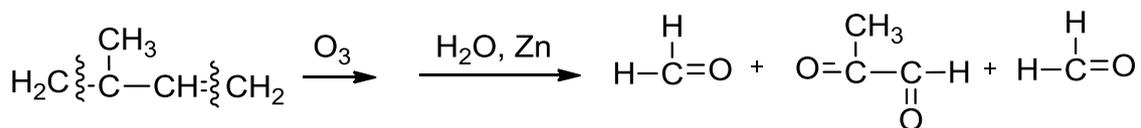


Рис. 7.4. Превращение каучука в резину

7.6. Анализ алкадиенов

Диеновые углеводороды дают те же характерные реакции, что и алкены: они обесцвечивают раствор брома в четыреххлористом углеводороде без выделения бромистого водорода; они обесцвечивают холодный нейтральный раствор перманганата калия, однако они представляют собой более ненасыщенные соединения, что может быть установлено количественным гидрированием.

Для доказательства структуры можно применить метод озонлиза: озонлиз диенов приводит к альдегидам и кетонам, включая и такие, которые содержат в одной молекуле две концевые группы C=O, например:





Глава 8

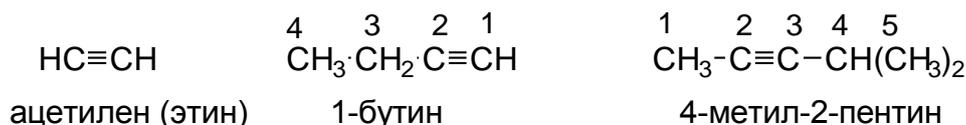
АЛКИНЫ

Алкинами называют углеводороды состава C_nH_{2n-2} , содержащие одну тройную углерод-углеродную связь. Простейший представитель этого класса – ацетилен C_2H_2 , поэтому алкины называют также *ацетиленами*, или *замещенными ацетиленами*.

8.1. Номенклатура

Существует два способа построения названий алкинов.

1. По номенклатуре IUPAC: правила построения названий такие же, как и для алкенов, но вместо окончания **-ен** используют окончание **-ин**. За основу берут самую длинную цепь, содержащую тройную связь, а положения заместителей и тройной связи обозначают цифрами, при этом нумерация начинается с конца цепи, наиболее близкого к тройной связи, например:



2. По рациональной номенклатуре: по этой номенклатуре в основу названия взято слово **ацетилен** с указанием заместителей, например:



Поскольку радикал $HC\equiv C-$ называют «этинил» или «ацетиленил», то можно использовать названия органических соединений как замещенных этим радикалом. Тогда фенилацетилен $HC\equiv CC_6H_5$ будет называться этинилбензолом.

8.2. Строение ацетилена

Как рассматривалось в разд. 2.4, тройная связь между двумя атомами углерода образуется за счет перекрывания двух *sp*-гибридных орбиталей и четырех *p*-орбиталей, дающих две π -связи (рис. 8.1):



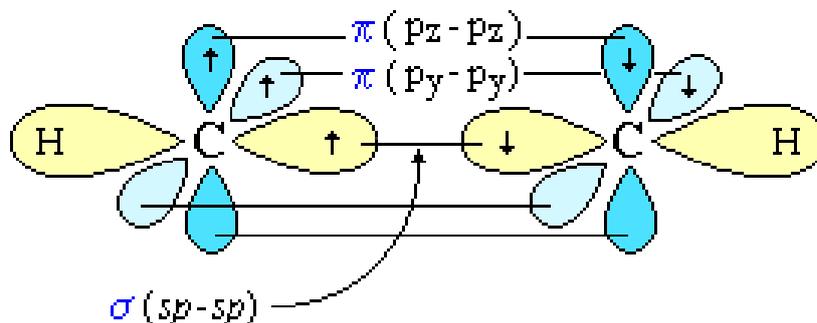
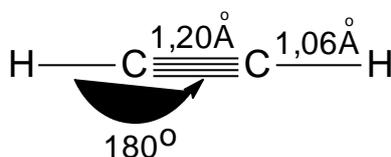


Рис. 8.1. Строение тройной связи в ацетилене

Таким образом, тройная углерод-углеродная связь построена из σ-связи и двух π-связей; ее прочность – 198 ккал/моль, она прочнее, чем двойная углерод-углеродная связь в этилене (145 ккал/моль) или простая углерод-углеродная связь в этане (83 ккал/мол), и короче, чем любая из них (расстояние между центрами атомов углерода составляет 0,120 нм). Угол между связями – 180°.



Молекула ацетилена имеет линейное строение:

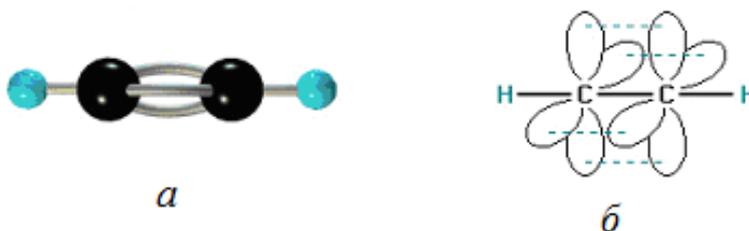


Рис. 8.2. Модели молекулы ацетилена:
а – шаростержневая модель; б – атомно-орбитальная модель

8.3. Физические свойства

Физические свойства алкинов похожи на свойства алканов и алкенов. При обычных условиях (C_2-C_4) – газы, (C_5-C_{16}) – жидкости, начиная с C_{17} , – твердые вещества. Температуры кипения алкинов выше, чем у соответствующих алкенов. Так, этилен имеет $T_{кип} = -103\text{ }^\circ\text{C}$, ацетилен кипит при $-83,6\text{ }^\circ\text{C}$; пропен и пропин соответственно при $-47\text{ }^\circ\text{C}$ и $-23\text{ }^\circ\text{C}$.

Растворимость низших алкинов в воде несколько выше, чем алкенов и алканов, однако она все же очень мала. Алкины хорошо растворимы в неполярных и малополярных органических растворителях, таких, как бензол, лигроин, эфир, четыреххлористый углерод.

8.4. Способы получения

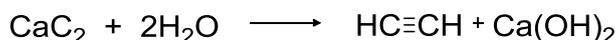
Основными способами получения алкинов являются следующие:

Промышленное получение ацетилена:

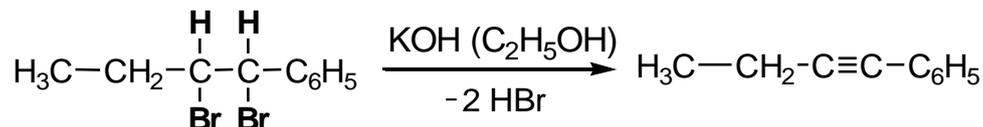
а) пиролиз углеводородов (разд. 8.4.1)



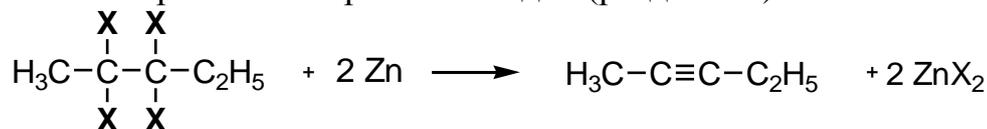
б) гидролиз карбида кальция (разд. 8.4.2)



Дегидрогалогенирование вицинальных и геминальных дигалогенидов (разд. 8.4.3):

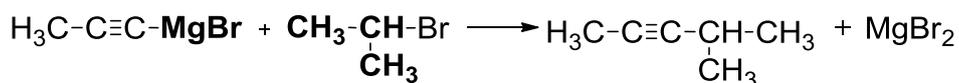


Дегалогенирование тетрагалогенидов (разд. 8.4.4):



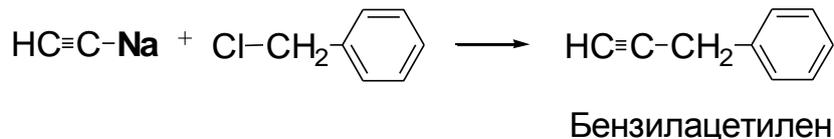
Синтез гомологов ацетилена (разд. 8.4.5):

а) через магнийорганические соединения:



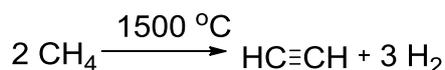
Метилизопропилацетилен

б) через ацетилениды металлов:

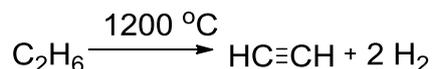


8.4.1. Пиролиз алканов

Ацетилен получают в промышленности путем высокотемпературного крекинга метана:



или его ближайших гомологов – этана и пропана, причем в этом случае ацетилен образуется при более низких температурах:



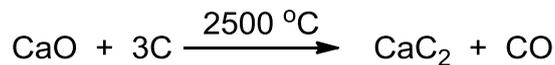
Можно получать ацетилен пиролизом жидких углеводородов. Сырьем в этих способах служит природный газ или нефть.

8.4.2. Гидролиз карбида кальция

В лабораториях и в промышленности ацетилен получают карбидным способом. Если кусочки карбида кальция поместить в сосуд с водой или же воду приливать к карбиду кальция, сразу же начинается бурное выделение ацетилена:



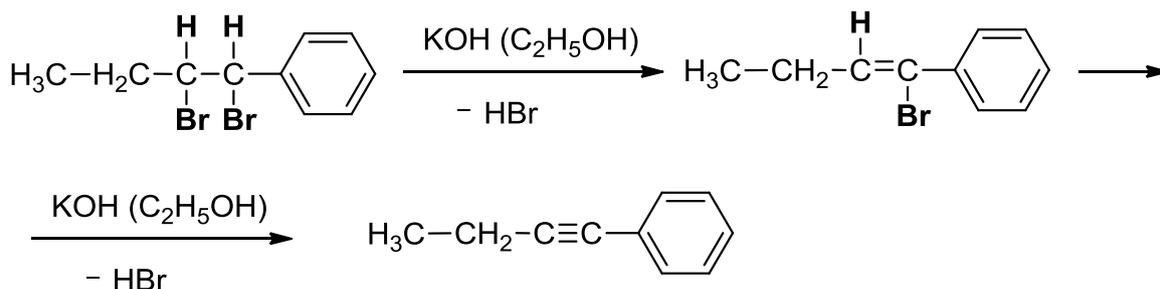
Карбид кальция, в свою очередь, получают, прокаливая в электрических печах оксид кальция и кокс:



Этот метод был открыт Велером ещё в 1862 г. Главный недостаток карбидного метода – большая энергоёмкость, поэтому в последнее время он применяется все реже.

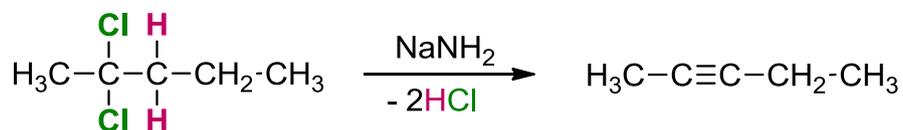
8.4.3. Дегидрогалогенирование вицинальных и геминальных дигалогенидов

Дегидрогалогенирование вицинальных и геминальных дигалогенидов – это общий способ получения алкинов. При этом происходит отщепление двух молекул галогеноводорода от дигалогеналканов, которые содержат два атома галогена либо у соседних атомов углерода (*вицинальный дигалогенид*), либо у одного атома углерода (*геминальный дигалогенид*), под действием спиртового раствора щелочи в две стадии:

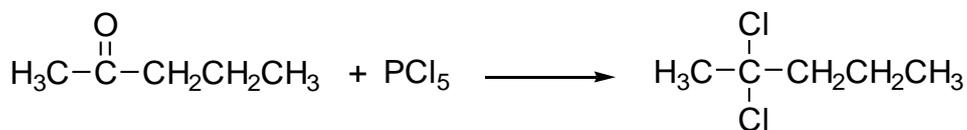


Дегидрогалогенирование вицинальных дигалогенидов имеет особое значение, поскольку такие дигалогениды можно получить из соответствующих алкенов присоединением галогена, т.е. это метод превращения (в несколько стадий) двойной связи в тройную.

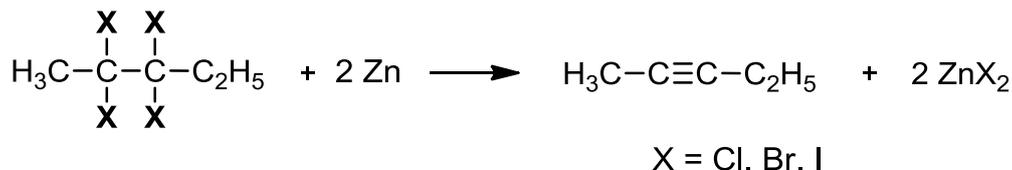
Дегидрогалогенирование можно проводить в одну стадию в присутствии более сильного основания (например, NaNH_2):



Геминальные дигалогениды можно получать из кетонов, действуя на них пятихлористым фосфором:



8.4.4. Дегалогенирование тетрагалогенидов

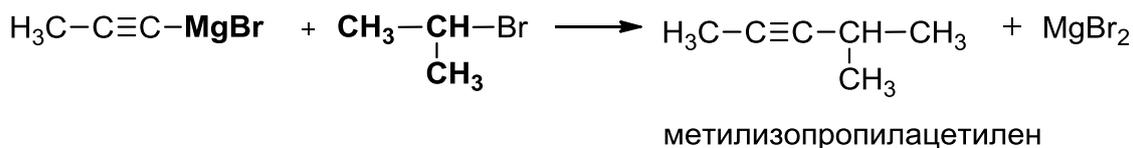
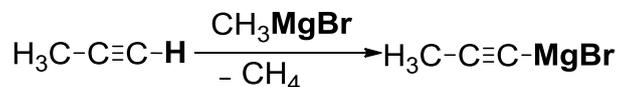


Применение дегалогенирования тетрагалогенидов несколько ограничено, потому что эти галогениды обычно получают из алкинов. Как и в случае двойной связи, тройную связь можно защитить превращением в тетрагалогенид с последующим образованием тройной связи под действием цинка.

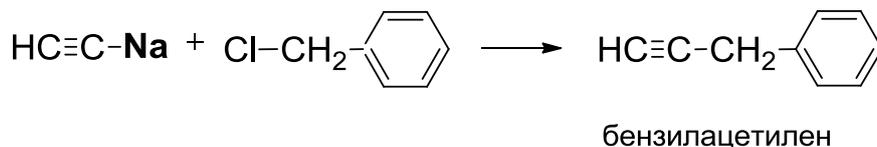
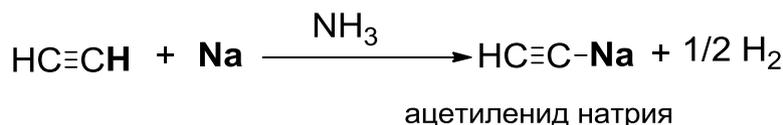
8.4.5. Синтез гомологов ацетилен

При замещении водородного атома в алкинах получают их разнообразные производные. Часто эти реакции проводят через промежуточное получение металлорганических производных ацетиленов и ацетиленидов металлов:

а) с использованием магнийорганических соединений:



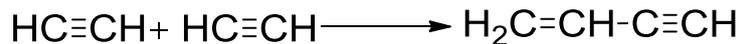
б) через ацетилениды металлов:



8.5. Химические свойства

Химические свойства алкинов определяются наличием связи $\text{C}\equiv\text{C}$, для которой характерны реакции присоединения электрофильных и нуклеофильных реагентов. Кроме того, алкины с концевой тройной связью вступают в реакции замещения водорода при тройной связи, который обладает слабыми кислотными свойствами.

5. Реакции олигомеризации (разд. 8.5.5):

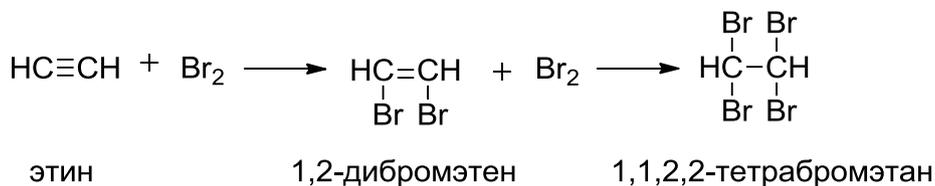


8.5.1. Электрофильное присоединение

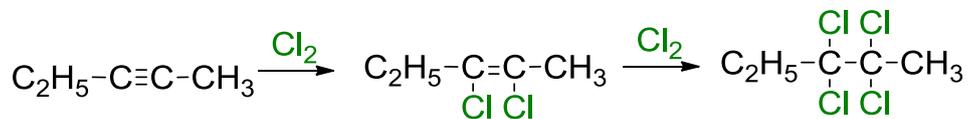
Реакции электрофильного присоединения A_E для ацетилена и его гомологов являются типичными. Отличие алкинов от алкенов заключается в том, что реакции присоединения могут протекать в две стадии. На первой стадии идет присоединение к тройной связи с образованием двойной связи, а на второй стадии – присоединение к двойной связи. Реакции присоединения для алкинов протекают медленнее, чем для алкенов. Это объясняется тем, что π -электронная плотность тройной связи расположена более компактно, чем в алкенах, и поэтому менее доступна для взаимодействия с различными реагентами. Атомы углерода в состоянии sp -гибридизации более электроотрицательны, чем атомы углерода в состоянии sp^2 -гибридизации. Это также снижает реакционную способность π -электронов по отношению к электрофильным агентам:

а) галогенирование.

Галогены присоединяются к алкинам в две стадии. Например, присоединение брома к ацетилену приводит к образованию дибромэтена, который, в свою очередь, реагирует с избытком брома с образованием тетрабромэтана:

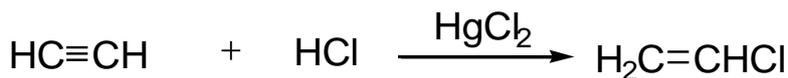


Аналогично протекает реакция с хлором:



б) гидрогалогенирование.

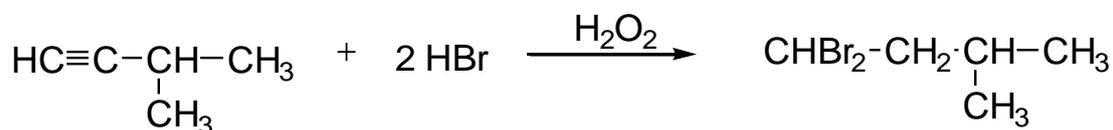
Галогеноводороды присоединяются к тройной связи труднее, чем к двойной связи. Реакция протекает по электрофильному механизму, однако, на первой стадии требуется активация солями ртути. Из ацетилена при этом можно получить винилхлорид (хлорэтен), который используется для получения важного полимера поливинилхлорида:



В случае избытка галогеноводорода происходит полное гидрогалогенирование, причем для несимметричных алкинов на каждой стадии присоединение идет по правилу Марковникова, например:

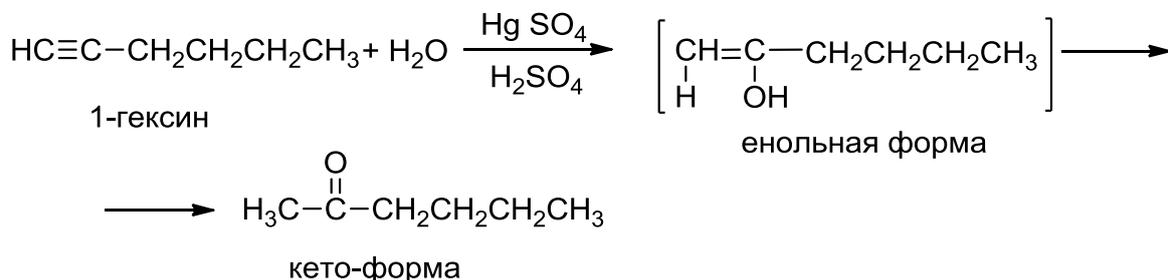


Следует отметить, что в присутствии перекиси водорода HBr присоединяется к несимметричным алкинам против правила Марковникова по радикальному механизму:



в) гидратация, реакция Кучерова.

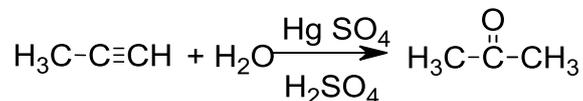
Присоединение воды к алкинам катализируется солями ртути (II):



На первой стадии реакции образуется непредельный спирт, в котором гидроксильная группа находится непосредственно у атома углерода при двойной связи. Такие спирты принято называть *виниловыми*, или *енолами*.

Отличительной чертой енолов является их неустойчивость. В момент образования они изомеризуются в более стабильные карбонильные соединения (альдегиды или кетоны) за счет переноса протона от гидроксильной группы к соседнему атому углерода при двойной связи. При этом π -связь между атомами углерода разрывается и образуется π -связь между атомом углерода и атомом кислорода. Причиной изомеризации является большая прочность двойной связи C=O по сравнению с двойной связью C=C.

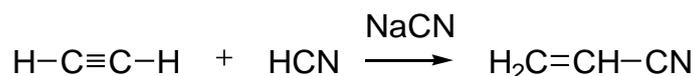
В результате реакции гидратации только ацетилен превращается в альдегид; гидратация гомологов ацетилена протекает по правилу Марковникова; и образующиеся енолы изомеризуются в кетоны. Так, например, пропин превращается в ацетон:



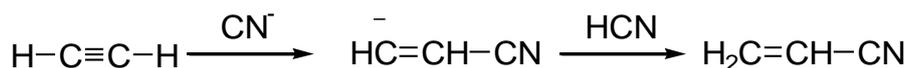
Реакция каталитической гидратации алкинов была открыта М.Г. Кучеровым (1881 г.) и носит его имя.

8.5.2. Нуклеофильное присоединение

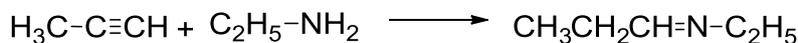
Алкины, в отличие от алкенов, способны вступать в реакции нуклеофильного присоединения. Это можно объяснить тем, что в линейной молекуле алкина атом углерода становится более доступным для атаки нуклеофилами. Синильная кислота присоединяется к ацетилену в присутствии цианидов щелочных металлов с образованием важного мономера акрилонитрила:



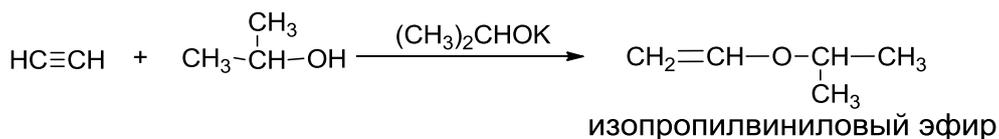
Реакция проходит через промежуточное образование винильных карбанионов. Относительно высокая стабильность последних и является причиной повышенной активности ацетиленов по отношению к нуклеофилам:

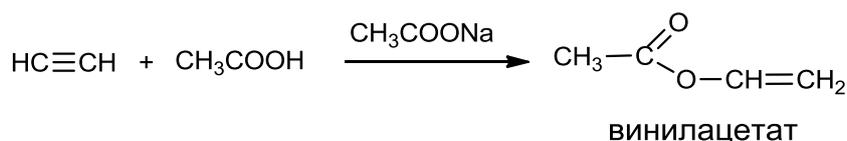
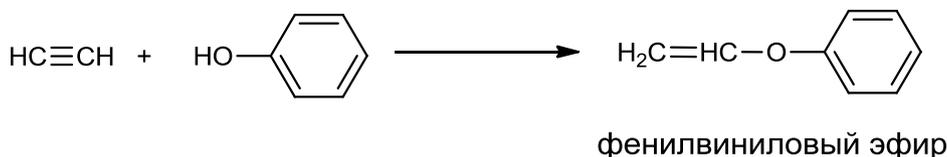
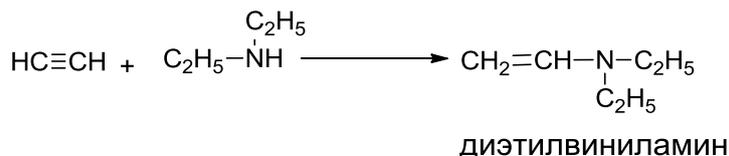


Первичные амины под действием оснований присоединяются к алкинам с образованием иминов:



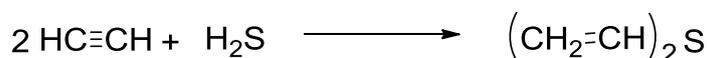
Спирты, фенолы, тиолы, амины и карбоновые кислоты присоединяются к алкинам в присутствии гидроксидов и алкоголятов щелочных металлов, например:





Часто подобные реакции называют *реакциями винилирования*, поскольку их результатом является введение винильной группы в спирты, амины, карбоновые кислоты и т.п. Таким образом получают виниловые эфиры $\text{CH}_2=\text{CHOR}$, винилацетат, $\text{CH}_2=\text{CHOCOCCH}_3$, енамины $\text{CH}_2=\text{CHNR}_2$.

В среде очень сильных оснований (например, $\text{KOH}+\text{DMCO}$) ацетилен реагирует с сероводородом, образуя дивинилсульфид:



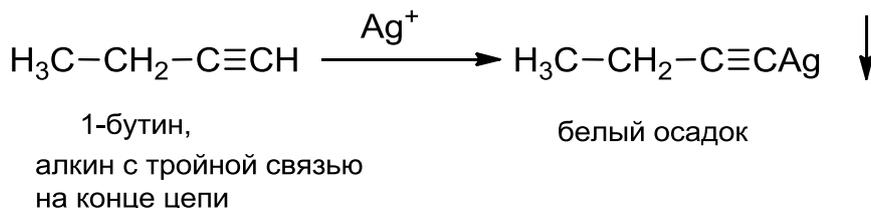
8.5.3. Кислотные свойства. Реакция замещения «ацетиленового» атома водорода

Особенностью алкинов, имеющих концевую тройную связь, является их способность отщеплять протон под действием сильных оснований, т.е. проявлять слабые кислотные свойства. Возможность отщепления протона обусловлена сильной поляризацией σ -связи $\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$. Причиной поляризации является высокая электроотрицательность атома углерода в *sp*-гибридном состоянии. Поэтому алкины, в отличие от алкенов и алканов, способны образовывать соли, называемые ацетиленидами.

а) образование ацетиленидов металлов:



Ацетилениды серебра и меди (I) легко образуются и выпадают в осадок при пропускании ацетилена через аммиачный раствор оксида серебра или хлорида меди (I). Эти реакции служат для обнаружения алкинов с тройной связью на конце цепи:

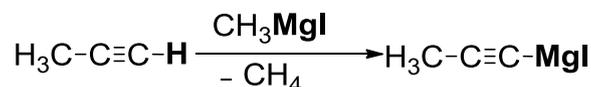


Ацетилениды серебра и меди как соли очень слабых кислот легко разлагаются при действии хлороводородной кислоты с выделением исходного алкина:

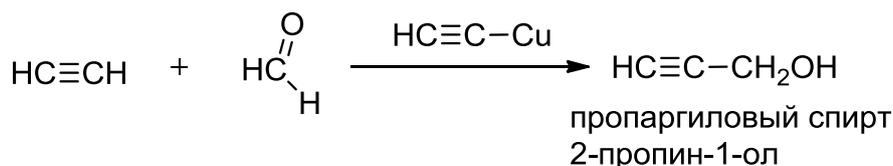


Таким образом, используя реакции образования и разложения ацетиленидов, можно выделять алкины из смесей с другими углеводородами;

б) взаимодействие с магниорганическими соединениями. Реакция Июича:

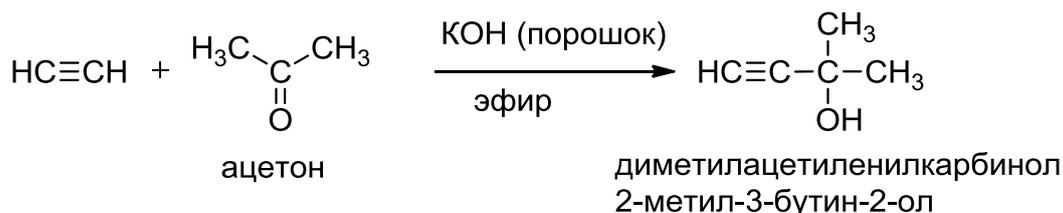


в) взаимодействие с альдегидами. Реакция Реппе:

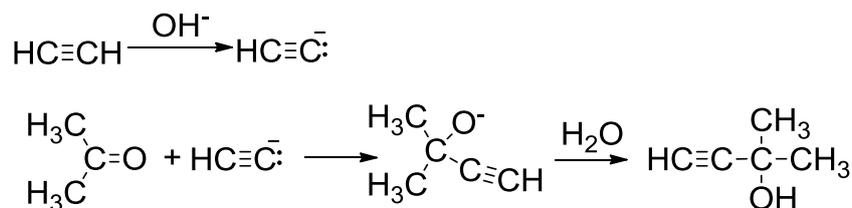


Данная реакция используется для получения **первичных и вторичных** спиртов, содержащих тройную связь;

г) взаимодействие с кетонами. Реакция Фаворского:



Механизм реакции:



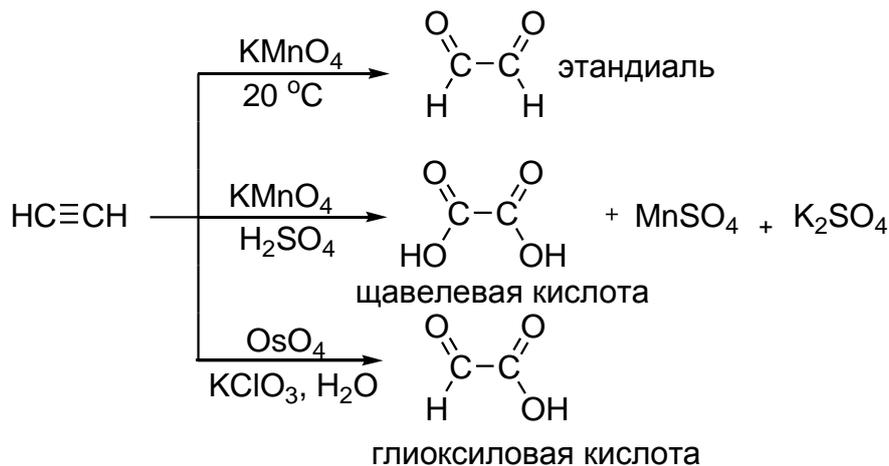
Данная реакция используется для получения **третичных** спиртов, содержащих тройную связь.

8.5.4. Реакции окисления и восстановления

Окисление:

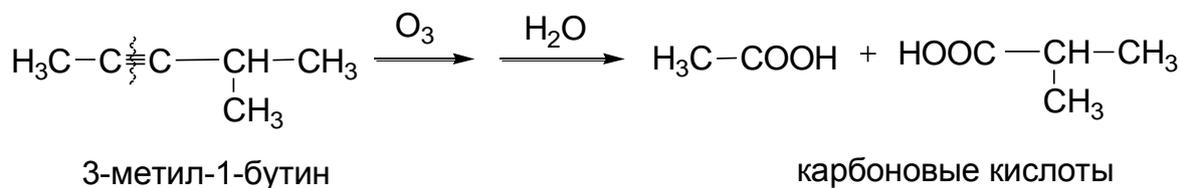
а) окисление в мягких условиях.

При окислении в мягких условиях алкины превращаются в 1,2-дикарбонильные соединения или в оксикислоты. В качестве окислителей используют KMnO_4 в нейтральной среде, диоксид селена, нитрат таллия, тетраоксиды рутения и осмия. В этих условиях происходит окисление без разрыва σ -связи $\text{C}-\text{C}$ (разрушаются только π -связи):



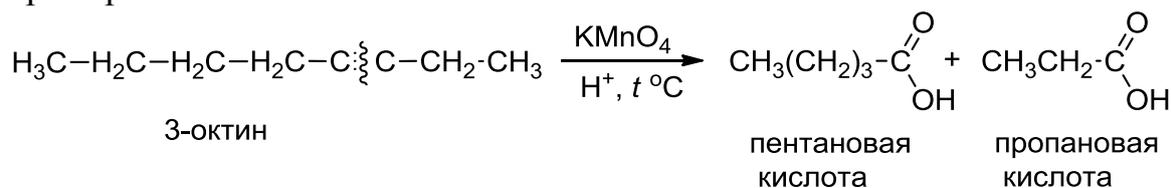
б) озонлиз.

Озон расщепляет тройную углерод-углеродную связь, превращая алкин в две карбоновые кислоты, например:



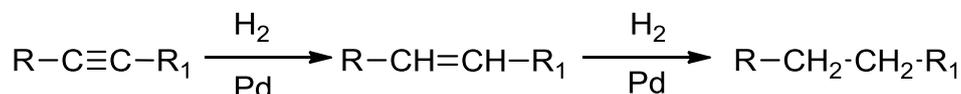
в) окисление в жестких условиях.

При жестком окислении (нагревание, концентрированные растворы, кислая среда) происходит расщепление углеродного скелета молекулы алкина по тройной связи и образуются карбоновые кислоты, например:

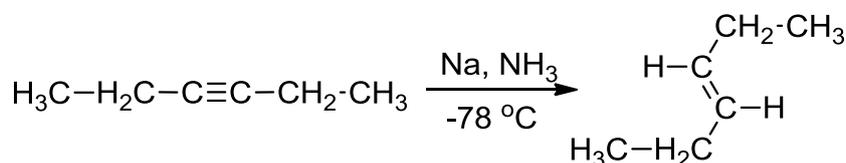


Восстановление:

В присутствии металлических катализаторов (например: Pt, Pd) алкины восстанавливаются путем последовательного присоединения молекул водорода, превращаясь сначала в алкены, а затем в алканы:



Алкины восстанавливаются также с помощью натрия или лития в жидком аммиаке или этиламинe $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$, при этом образуются в основном *транс*-алкены, например:

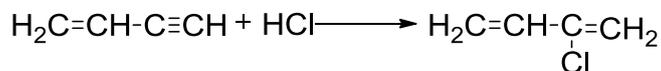


8.5.5. Реакция олигомеризации

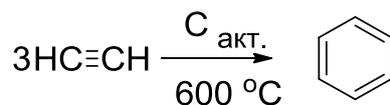
В присутствии катализаторов алкины могут реагировать друг с другом, причем в зависимости от условий образуются различные продукты. Так, под действием водного раствора CuCl и NH_4Cl ацетилен димеризуется, давая винилацетилен:



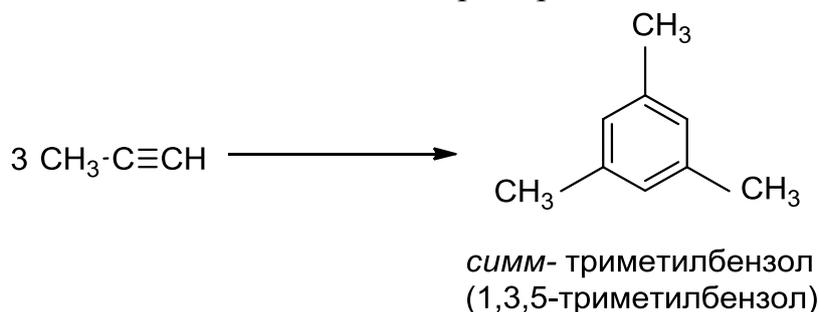
Винилацетилен обладает большой реакционной способностью; присоединяя хлороводород, он образует хлоропрен, используемый для получения искусственного каучука:



При пропускании ацетилена над активированным углем при $600\text{ }^\circ\text{C}$ происходит тримеризация ацетилена с образованием бензола:



В аналогичные реакции тримеризации могут вступать также и ближайшие гомологи ацетилена. Например:



8.6. Применение

На основе ацетилена развились многие отрасли промышленности органического синтеза. Выше уже отмечена возможность получения уксусного альдегида из ацетилена и различных кетонов из гомологов ацетилена по реакции Кучерова. В свою очередь, большой интерес представляют реакции алкинов с кетонами. Например, реакцией ацетилена с ацетоном можно получить изопрен – исходный продукт для получения синтетического каучука. Винацетилен является промежуточным продуктом в производстве масло- и бензостойкого синтетического хлоропренового каучука. Ацетилен используется для автогенной сварки (кислородно-ацетиленовая сварка) металлов, поскольку при его горении развивается высокая температура.

Из ацетилена получают мономеры для синтеза полимерных материалов – поливинилхлорида, полиакриламида, поливинилацетата и др.

Глава 9

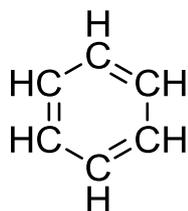
АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (АРЕНЫ)

Термин *ароматические соединения* на ранней стадии развития органической химии относили к группе веществ, которые либо сами имели приятный запах (ванилин, бензальдегид), либо были выделены из приятно пахнущих природных соединений. Например, толуол, не имеющий приятного запаха, был выделен из толуолбальзама.

Изучение состава ароматических соединений показало, что они имеют высокую степень ненасыщенности, т.е. содержат меньше водорода, чем алифатические соединения с тем же числом углеродных атомов, но, в то же время, не склонны к реакциям присоединения. Было установлено, что основой многих душистых веществ является бензол, имеющий различные заместители. Это не означает, что все соединения с приятными ароматами содержат в своем составе бензольное кольцо. Сам бензол имеет сладковатый тяжелый запах и является токсичным веществом.

В настоящее время *аренами*, или *ароматическими углеводородами*, называют углеводороды, имеющие в составе ароматическую (или бензоидную) систему связей. К аренам относят бензол и его гомологи, а также молекулы, построенные из конденсированных бензольных колец. Бензол C_6H_6 является простейшим представителем аренов.

Формула, отражающая строение молекулы бензола (рис. 9.1), была впервые предложена немецким химиком Кекуле (1865).



Формула Кекуле



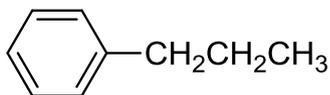
Рис. 9.1. Модель молекулы бензола

9.1. Классификация и номенклатура

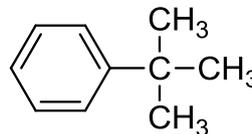
Арены, или бензоидные углеводороды, по структуре подразделяют на **моноциклические** и **полициклические**. К моноциклическим аренам относят все производные бензола с одним кольцом:



бензол

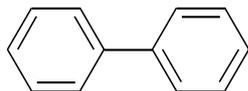
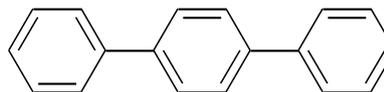


пропилбензол

*трет*-бутилбензол

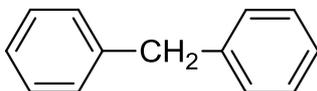
Полициклические подразделяют на арены с изолированными циклами (ряд бифенилов и дифенилметанов) и конденсированные, или аннелированные (ряд нафталина), арены.

Ряд бифенилов:

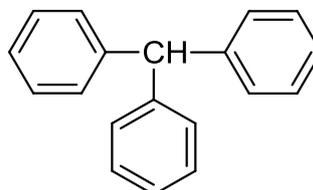
бифенил,
дифенил

терфенил

Ряд дифенилметанов:

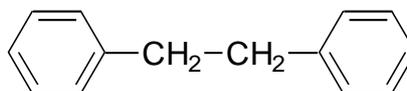


дифенилметан



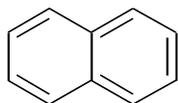
трифенилметан

Ди- и полиарилалканы называют как арилзамещенные алканы:

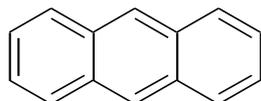


1,2-дифенилэтан

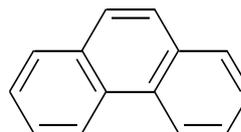
В аннелированных аренах кольца соединяются с помощью двух или более общих атомов углерода. Для многих конденсированных аренов используются тривиальные названия. Первым представителем полициклических конденсированных или аннелированных аренов является нафталин.



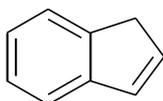
нафталин



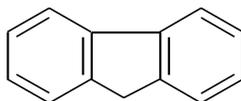
антрацен



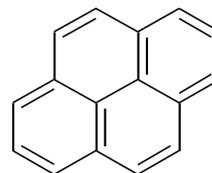
фенантрен



инден

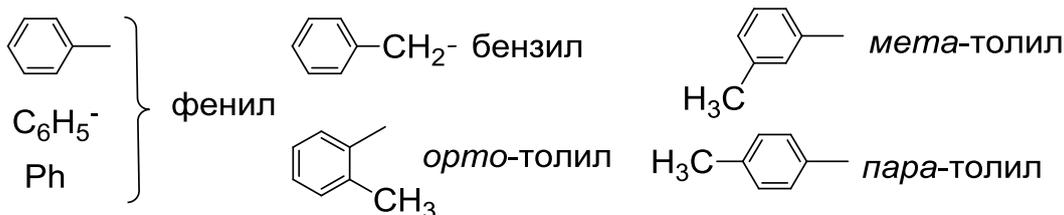


флуорен



пирен

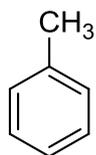
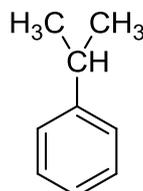
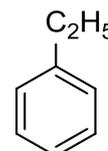
При рассмотрении **номенклатуры моноциклических аренов** необходимо запомнить названия приведенных ниже ароматических углеводородных радикалов:



Монозамещенные бензолы называют как производные бензола, а также используют тривиальные названия.

Так, соединение, в котором один из атомов водорода заменен этильной группой, $C_6H_5-CH_2CH_3$ называется этилбензолом, а соединение, в котором атом водорода заменен атомом хлора – C_6H_5-Cl – хлорбензолом и т.д.

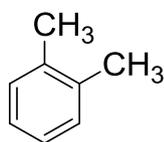
Многие монозамещенные бензолы имеют тривиальные названия (указаны в скобках):


 метилбензол
(толуол)

 изопропилбензол
(кумол)


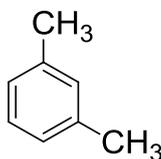
этилбензол

Дизамещенные бензолы называют как производные бензола, используя нумерацию или приставки (*орто*-, *мета*-, *пара*-). Два заместителя, расположенные при соседних атомах кольца, находятся в *орто*-положении относительно друг друга (1,2-положения кольца). Два заместителя, расположенные через один атом кольца, находятся в *мета*-положении, что соответствует нумерации 1,3. Два заместителя, расположенные у противоположных атомов бензольного кольца (т.е. разделены двумя атомами углерода), находятся в *пара*-положении (1,4). Совершенно *орто*-, *мета*- и *пара*-положения обозначают одной буквой *о*-, *м*-, *п*-. Те же обозначения положений заместителей используют и с тривиальными названиями.

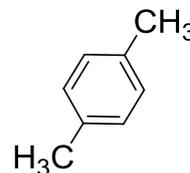
Таким образом, различают следующие изомеры диметилбензолов:



1, 2-диметилбензол,
о-диметилбензол
(*о*-ксилол)



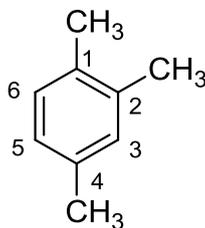
1, 3-диметилбензол,
м-диметилбензол
(*м*-ксилол)



1, 4-диметилбензол,
п-диметилбензол
(*п*-ксилол)

Иногда употребляется полное название сложного монозамещенного бензола. Тогда дизамещенный бензол называют как производное этого монозамещенного соединения. Например, $C_6H_5CH_2CO_2H$ обычно называют фенилуксусной кислотой. Три производные фенилуксусной кислоты, несущие атом брома в бензольном кольце, называются *о*-, *м*- и *п*-бромфенилуксусными кислотами.

Если в бензольном кольце находятся три и более заместителей, то их положение обозначают цифрами таким образом, чтобы сумма цифр имела наименьшее значение, например:



1,2,4- триметилбензол, а не 1,3,6-триметилбензол

9.2. Строение бензола. Ароматичность

Каждый атом углерода в молекуле бензола находится в состоянии sp^2 -гибридизации. Он связан с двумя соседними атомами углерода и атомом водорода тремя σ -связями. В результате образуется плоский шестиугольник: все шесть атомов углерода и все σ -связи С–С и С–Н лежат в одной плоскости. Электронное облако четвертого электрона (p -электрона), не участвующего в гибридизации, имеет форму гантели и ориентировано перпендикулярно к плоскости бензольного кольца. Такие p -электронные облака соседних атомов углерода перекрываются над и под плоскостью кольца (рис. 9.2).

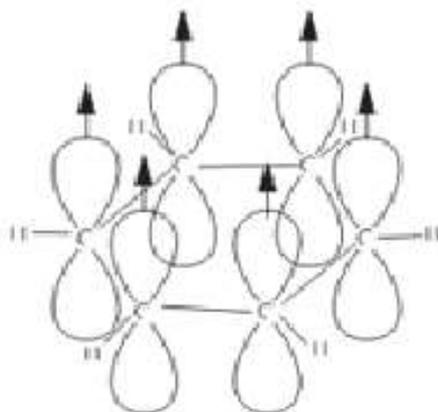


Рис. 9.2. Схема образования π -связей в молекуле бензола

В результате шесть p -электронов образуют общее электронное облако и единую химическую связь для всех атомов углерода (рис. 9.3). Две области большой электронной плоскости расположены по обе стороны плоскости σ -связей.

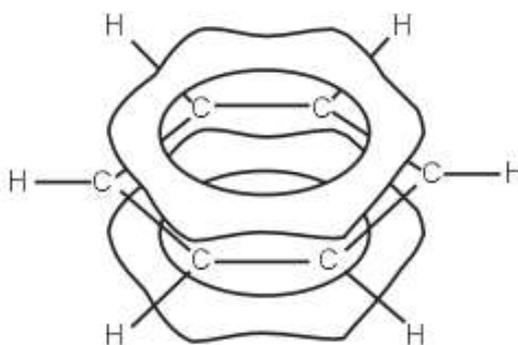


Рис. 9.3. Образование кольцевых молекулярных орбиталей, охватывающих шесть атомов С за счет «лишних» p -орбиталей атомов углерода

π -Электронное облако обуславливает сокращение расстояния между атомами углерода. В молекуле бензола они одинаковы и равны 0,139 нм. В случае простой и двойной связи эти расстояния составили бы соответственно 0,154 и 0,134 нм. Значит, в молекуле бензола нет простых и двойных связей. Молекула бензола – устойчивый шестичленный цикл из одинаковых СН-групп, лежащих в одной плоскости. Все связи между атомами углерода в бензоле равноценны, чем и обусловлены характерные свойства бензольного ядра. Наиболее точно это отражает структурная формула бензола в виде правильного шестиугольника с окружностью внутри (I). (Окружность символизирует равноценность связей между атомами углерода.) Однако часто пользуются и формулой Кекуле с указанием двойных связей (II):

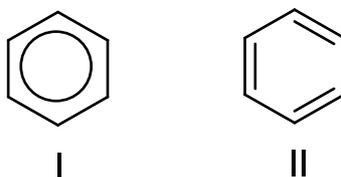


Рис. 9.4. Способы написания структурной формулы бензола

Оценка энергии молекулы бензола путем определения теплоты гидрирования показывает, что последняя составляет 206 кДж/моль, что существенно меньше, чем утроенное значение теплоты гидрирования изолированной двойной связи циклогексена ($119 \text{ кДж/моль} \cdot 3 = 357 \text{ кДж/моль}$). Отсюда следует, что молекула бензола обладает меньшей энергией, чем ее следовало бы ожидать для циклогексатриена. Разность указанных значений составляет $(357 - 206) = \sim 150 \text{ кДж/моль}$ и называется **энергией стабилизации, энергией делокализации, или энергией резонанса**.

Очевидно, делокализация π -электронов в бензольном кольце, приводящая к неразличимости π -связей, дает выигрыш энергии по сравнению с состоянием, когда эти связи локализованы. Реакции, приводящие к нарушению системы π -связей, приводят к потере этого выигрыша и поэтому затруднены. Этим и объясняется устойчивость бензола к действию большинства восстановителей, окислителей и электрофильных реагентов.

Таким образом, **ароматичность можно определить как особую стабилизацию делокализованной циклической π -системы**.

Устойчивость соединения к действию окислителей или других электрофильных реагентов зависит от реакционной способности последних и особенностей строения субстрата. В связи с этим долгое вре-

мя понятие ароматичности формулировалось не всегда однозначно. В 1931 г. на основании представлений квантовой механики Э. Хюккель дал определение, позволяющее производить отнесение той или иной системы к ароматической.

Правило Хюккеля: ароматической является плоская моноциклическая сопряженная система, содержащая $(4n + 2)$ π -электронов (где $n = 0, 1, 2, \dots$). Так, для бензола число π -электронов равно 6; таким образом, он удовлетворяет Хюккелевскому критерию ароматичности ($n = 1$). Число $(4n + 2)$ называется **Хюккелевским числом электронов**.

Расчеты и экспериментальные данные показывают, что если циклические соединения с чередующимися кратными связями и внешне подобные бензолу (например, аннулены) содержат $4n$ π -электронов, то они существенно дестабилизированы. Такие электронные системы получили название *антиароматических*, т.е. они обладают в основном состоянии повышенной энергией по сравнению с энергией, рассчитанной или найденной для модельной системы, например:



циклобутadiен
молекула плоская

Таким образом, можно сформулировать **критерии ароматичности**:

- 1) высокая ненасыщенность;
- 2) плоское строение молекулы (копланарность);
- 3) циклическая система делокализованных π -электронов, число которых равно $(4n + 2)$, где $n = 0, 1, 2, \dots$;
- 4) склонность к реакциям замещения.

9.3. Физические свойства

Бензол и его ближайшие гомологи (толуол, ксилолы) – бесцветные жидкости с характерным запахом; высшие гомологи (бифенил, дифенилметан, нафталин) – твердые вещества. Температура кипения и плавления зависит от размеров и положения заместителей, от расположения боковых цепей в цикле. Изомеры с разветвленными боковыми цепями обычно имеют более низкие температуры кипения, чем изомеры с неразветвленными заместителями; *пара*-изомеры имеют наиболее высокую температуру плавления.

Арены малорастворимы в воде, но во всех соотношениях смешиваются с органическими растворителями – спиртом, эфиром, ацетоном,

жидкими углеводородами. Жидкие арены сами являются хорошими растворителями органических веществ. Они легко воспламеняются и горят ярким, сильно коптящим пламенем. Арены служат хорошим моторным топливом: добавки в бензин бензола и его гомологов (толуол, ксилолы) повышают его качество (октановое число).

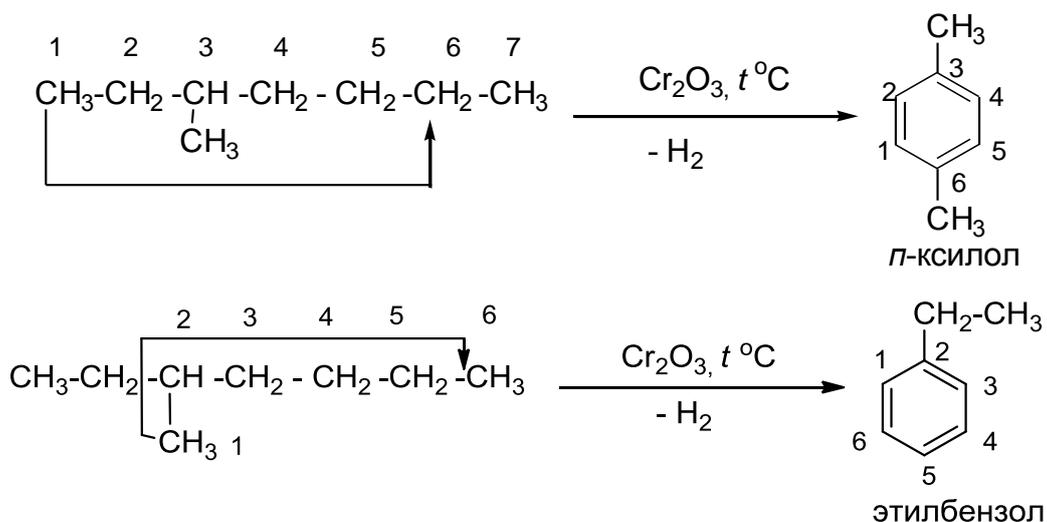
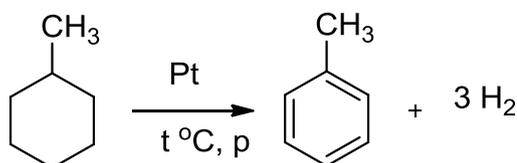
Многие арены токсичны, а некоторые полициклические конденсированные арены (бензопирены) обладают канцерогенными свойствами.

9.4. Способы получения

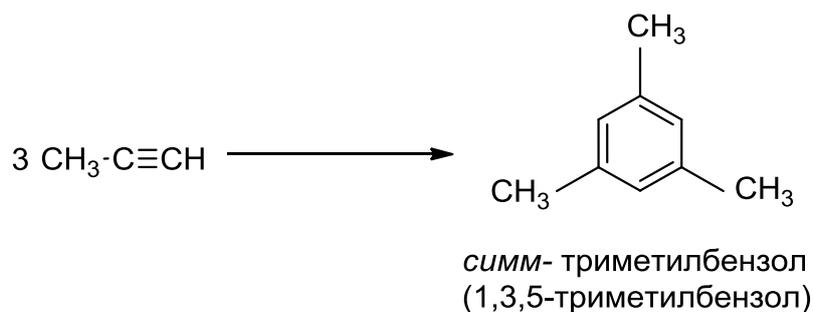
К способам получения аренов относятся следующие:

Выделение из природных источников (разд. 9.4.1).

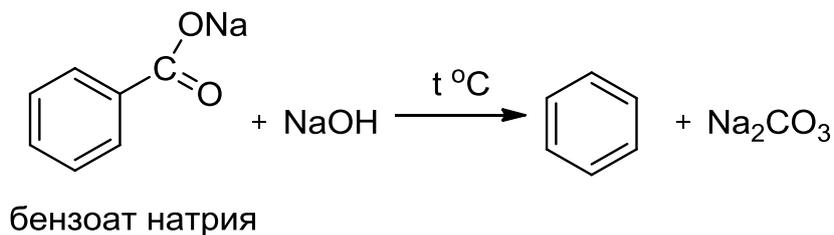
Каталитическое дегидрирование циклоалканов и каталитическая дегидроциклизация алканов (разд. 9.4.2), например:



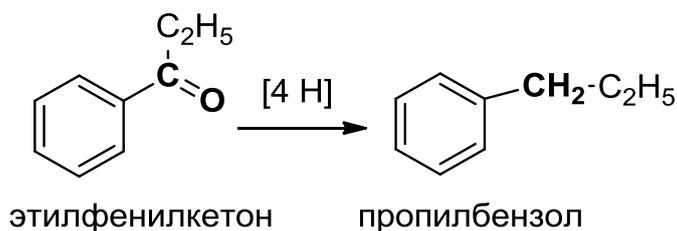
Тримеризация ацетилена и его гомологов (см. разд. 8.5.5):



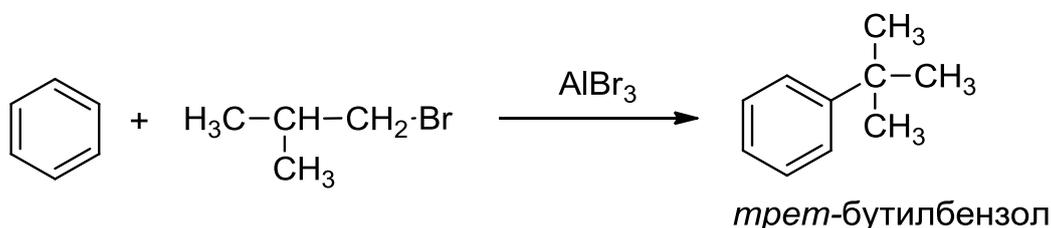
Сплавление солей ароматических кислот со щелочью (см. разд. 5.9.6):



Восстановление ароматических кетонов (разд. 9.4.3):



Алкилирование ароматических углеводородов (применяется для получения гомологов бензола), разд. 9.5.4.3:

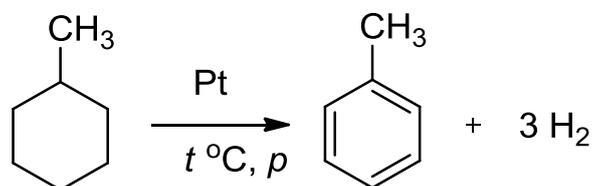


9.4.1. Выделение из природных источников

Главными сырьевыми источниками ароматических соединений являются каменный уголь и нефть. При коксовании каменного угля при 1000–1200 °С образуется кокс, коксовый газ, каменноугольная смола и аммиачная вода. Смола, полученная при высоких температурах коксования (1000 °С и выше), содержит в основном ароматические соединения. Из 1 т каменноугольной смолы получается около 16 кг бензола, 2,5 кг толуола, 0,3 кг ксилолов, 40–60 кг нафталина, 5–20 кг антрацена, 20 кг веществ фенольного характера.

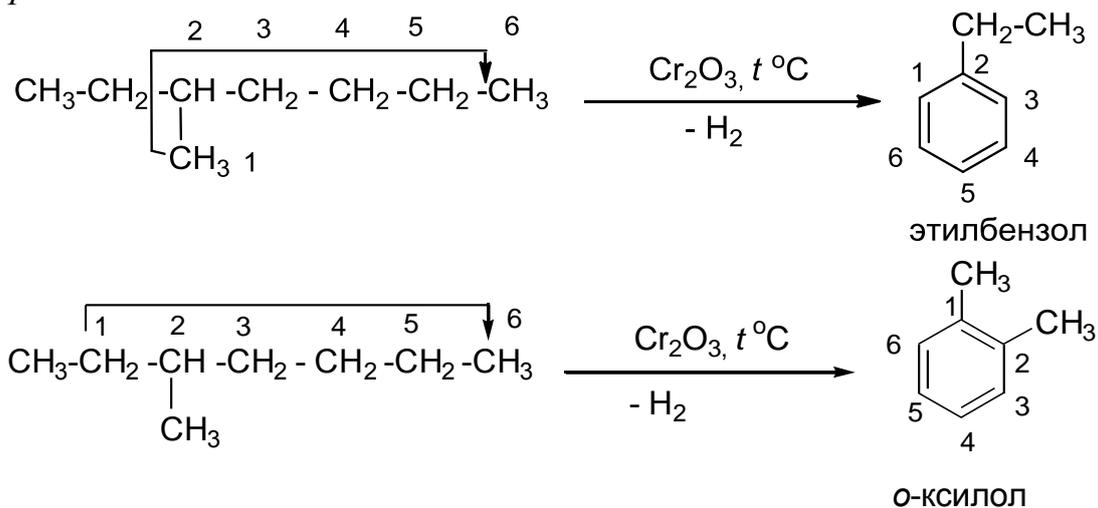
Бензол, толуол, некоторые полициклические арены довольно часто встречаются в некоторых типах нефтей.

9.4.2. Каталитическое дегидрирование циклоалканов и каталитическая дегидроциклизация алканов



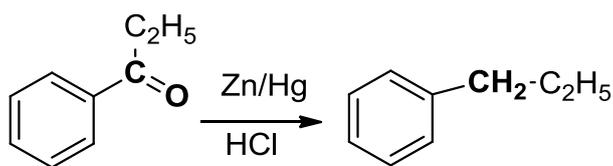
В качестве катализаторов используют платину, палладий, никель. Ароматизации могут подвергаться производные циклогексана и цикlopentана.

При каталитической дегидроциклизации гексана будет образовываться бензол, а из октана может получаться смесь этилбензола и замещенных ксилолов. Катализаторами могут служить окислы хрома, молибдена, ванадия. Это важный промышленный метод, называемый *риформингом*.

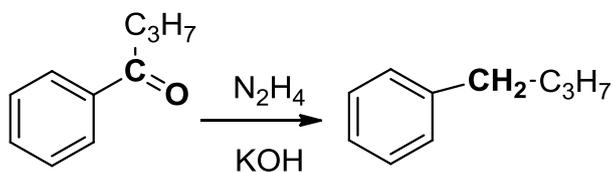


9.4.3. Восстановление ароматических кетонов

Восстановление ароматических кетонов – это один из наиболее важных способов получения аренов. Восстановление можно проводить по Клемменсену (используя амальгаму цинка и соляную кислоту), например:



и по Кижнеру – Вольфу (используя гидразин и сильное основание), например:

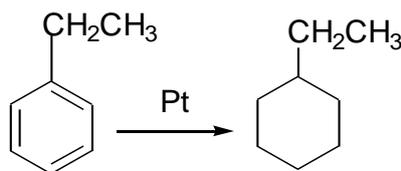


Необходимые кетоны легко получают по реакции Фриделя – Крафтса с ацилхлоридами (разд. 9.5.3.5). В отличие от реакции алкилирования (разд. 9.5.3.4) этот метод не осложняется перегруппировками.

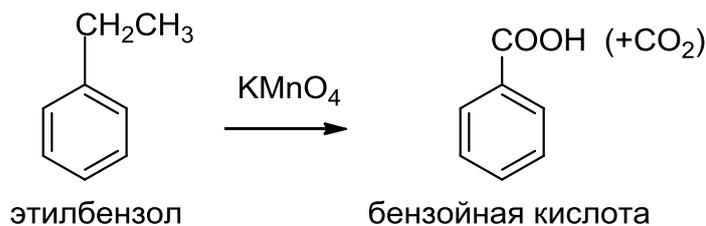
9.5. Химические свойства

Реакции моноциклических аренов:

1. Гидрирование (разд. 9.5.1), например:

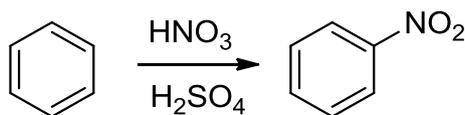


2. Окисление (разд. 9.5.2), например:



3. Электрофильное замещение в ароматическом ряду (разд. 9.5.3):

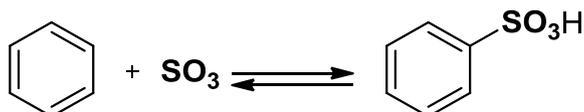
а) нитрование (разд. 9.5.3.1), например:



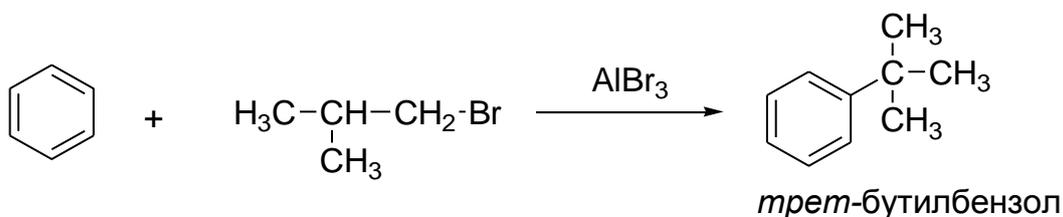
б) галогенирование (разд. 9.5.3.2), например:



в) сульфирование (разд. 9.5.3.3), например:



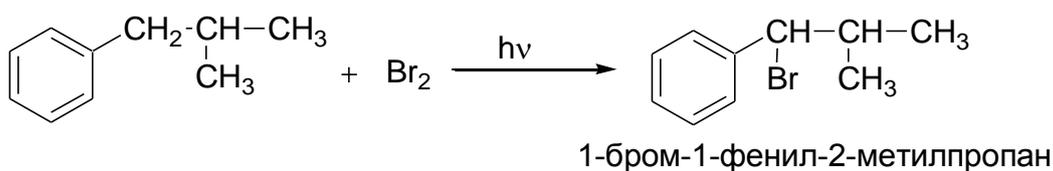
г) алкилирование по Фриделю – Крафтсу (разд. 9.5.3.4), например:



д) ацилирование по Фриделю – Крафтсу (разд. 9.5.3.5), например:

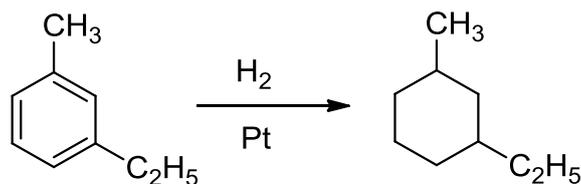


4. Радикальное замещение в боковую цепь. Галогенирование (разд. 9.5.4), например:



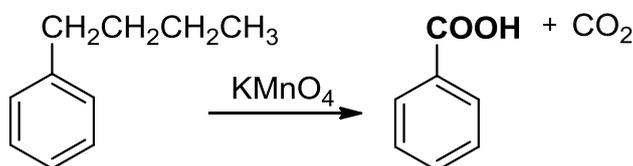
9.5.1. Гидрирование

Бензол реагирует с водородом в присутствии катализатора с образованием циклогексана. Аналогично алкилбензолы превращаются в алкилциклогексаны: так, толуол дает метилциклогексан, а *m*-ксилол – 1,3-диметилциклогексан. Во многих случаях наиболее важным методом получения чистого алкилциклогексана является гидрирование соответствующего алкилбензола, например:

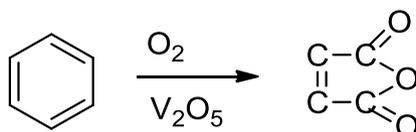


9.5.2. Окисление

Хотя бензол и алканы совершенно нереакционноспособны по отношению к обычным окислителям (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и др.), алифатическая цепь в алкилбензолах легко подвергается окислению. Боковая цепь окисляется таким образом, что у кольца остается **только одна** карбоксильная группа, которая указывает на положение исходной алкильной цепи, например:



Однако бензольное ядро может быть окислено, но в более жестких условиях и под действием специфических катализаторов. Этот процесс используется, например, для промышленного получения такого важного продукта, как малеиновый ангидрид:



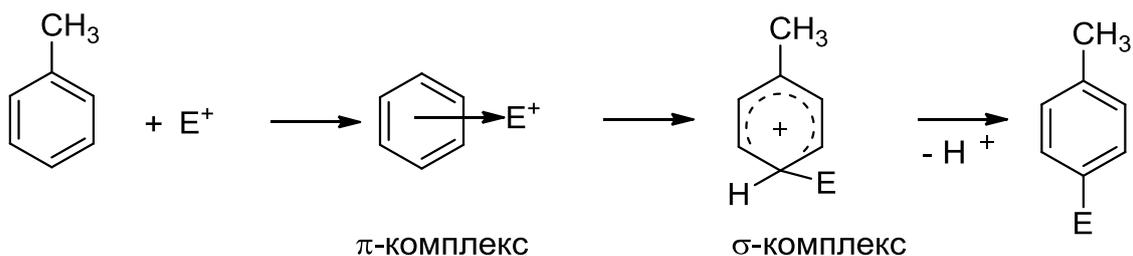
Реакция окисления используется:

- для синтеза карбоновых кислот;
- для идентификации алкилбензолов.

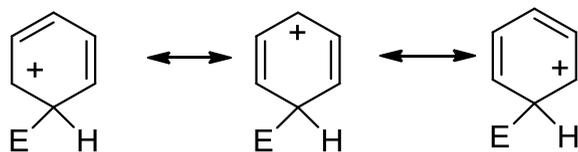
9.5.3. Электрофильное замещение

Электрофильное замещение является наиболее характерным типом реакций для ароматических углеводородов.

Все реакции электрофильного замещения протекают по сходному механизму и начинаются с атаки электрофильной частицы на ароматическую π -электронную систему. Электрофильная частица (E^+) притягивается ароматическим секстетом электронов и образует в равновесной стадии так называемый π -комплекс. В этом состоянии еще нет ковалентной связи между электрофилом и ядром, а кольцо еще не потеряло ароматический характер. Затем одна p -электронная пара кольца идет на образование ковалентной связи с электрофилом и образуется резонансно стабилизированный неароматический интермедиат карбокатионного характера, называемый часто σ -комплексом. Эта стадия является чаще всего лимитирующей. Затем следует потеря протона с восстановлением ароматического цикла и образованием конечного продукта, в котором электрофильная частица заменила атом водорода:



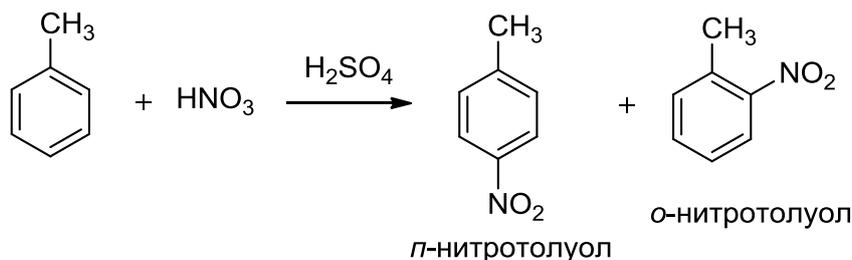
Промежуточный σ -комплекс стабилизирован за счет сопряжения оставшихся двойных связей с карбокатионным центром. В результате сопряжения положительный заряд σ -комплекса делокализован по кольцу. Эта делокализация может быть изображена набором следующих резонансных структур:



Примеры наиболее часто используемых реакций электрофильного замещения в ароматическом ряду приведены далее.

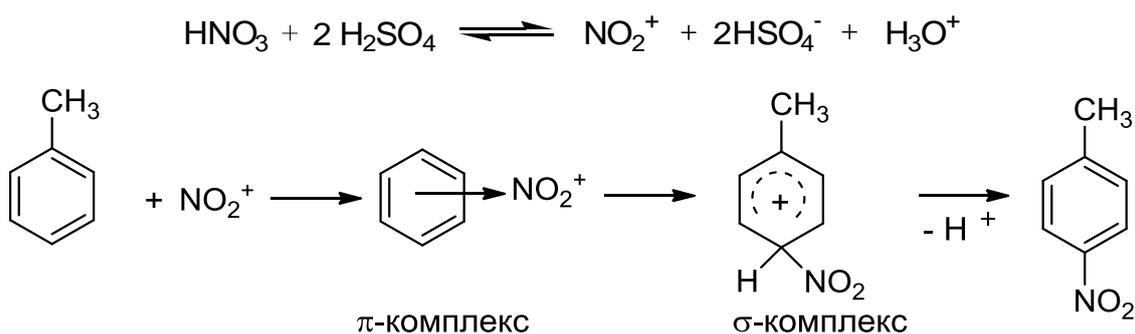
9.5.3.1. Нитрование

Бензол и концентрированная азотная кислота очень медленно реагируют с образованием нитробензола. Скорость взаимодействия значительно увеличивается при добавлении концентрированной серной кислоты; поэтому нитрование ароматических соединений часто проводят смесью концентрированных азотной и серной кислот (соотношение 1:2), называемой *нитрующей смесью*:



Механизм реакции S_E :

1. Образование электрофила:



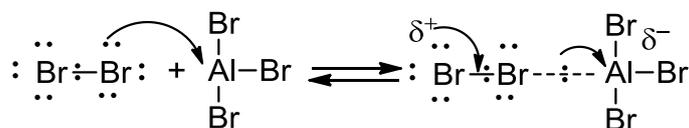
9.5.3.2. Галогенирование

Ароматические углеводороды вступают в реакцию с хлором или бромом с образованием соответствующих галогенопроизводных только в присутствии каталитических количеств кислот Льюиса:



Роль кислоты Льюиса в данном случае состоит в том, что бром (или хлор), выступая основанием, отдает электронную пару одного из атомов галогениду алюминия. В результате происходит сильная поляризация связи Br–Br и один из его атомов становится достаточно электро-

фильным, вступая в кислотно-основное взаимодействие с молекулой брома (или хлора):



Образующийся комплекс и выступает как электрофильный бромлирующий агент по отношению к аренам, действуя по описанному уже механизму S_E .

Изменение свободной энергии в реакции электрофильного бромирования можно изобразить следующим способом (рис. 9.2).

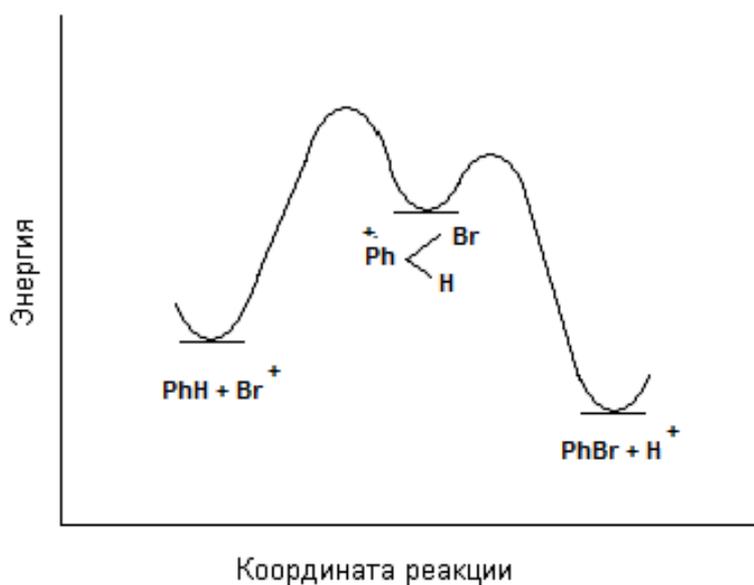
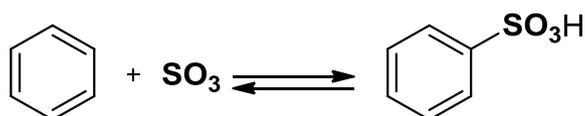


Рис. 9.5. Изменение свободной энергии реакции бромирования

9.5.3.3. Сульфирование

Сульфирование ароматических углеводородов можно осуществить, используя дымящую серную кислоту (серная кислота, содержащая растворенный серный ангидрид SO_3):

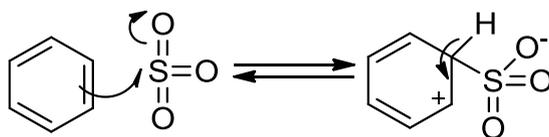


Полагают, что главным сульфорирующим агентом в дымящей серной кислоте является оксид серы (VI) – SO_3 .

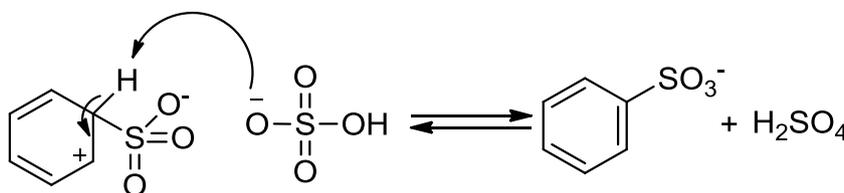
Даже если для сульфирования используется не олеум, а концентрированная серная кислота, то оксид серы (VI) может образоваться в результате равновесной реакции



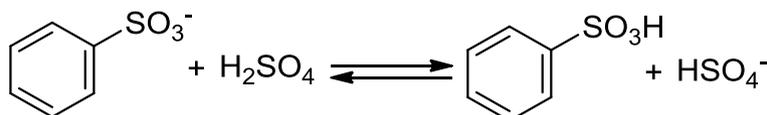
Процесс сульфирования начинается с того, что молекула ароматического углеводорода поставляет пару электронов атому серы молекулы серного ангидрида. Сера ведет себя как акцептор электронной пары по двум причинам. Во-первых, три (электроотрицательных) атома кислорода, связанные с атомом серы, делают его электрононенасыщенным. Во-вторых, образующаяся группировка SO_3^- резонансно стабилизирована. Принципиальным отличием механизма сульфирования от механизма других реакций S_E является обратимость реакции



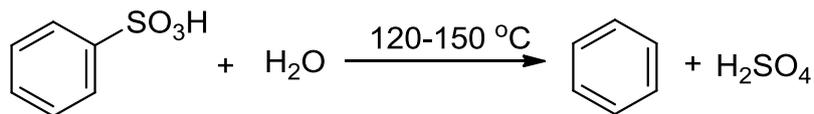
σ -Комплекс отщепляет протон с образованием аниона бензолсульфо кислоты:



Последним шагом является отрыв анионом бензолсульфо кислоты протона от молекулы серной кислоты с образованием бензолсульфо кислоты:

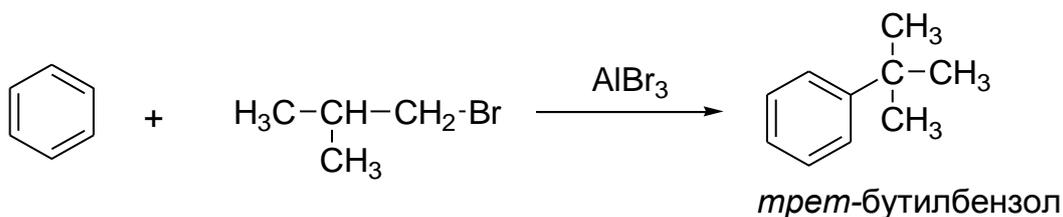


Каждая стадия сульфирования обратима, и в целом весь процесс является обратимым. При обработке бензолсульфо кислоты перегретым водяным паром происходит обратная реакция – *десульфирование*:



9.5.3.4. Алкилирование по Фриделю – Крафтсу

Алкилирующими агентами в данной реакции могут выступать алилгалогениды в присутствии кислот Льюиса, а также алкены и спирты в присутствии сильных кислот. И в том, и в другом случае будут генерироваться карбокатионы, являющиеся алкилирующими агентами:

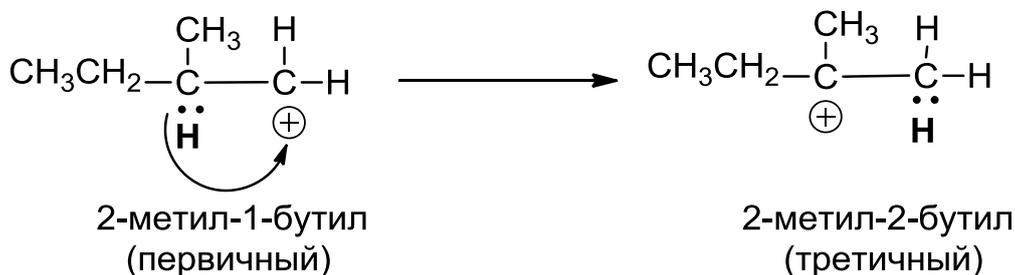


Данная реакция осложняется тем, что карбокатионы, участвующие в реакции S_E , подвержены перегруппировкам с образованием наиболее устойчивого карбокатиона, который затем и вступает в реакцию с бензолом.

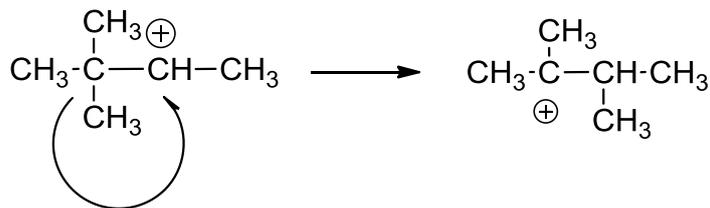
Перегруппировки

Известно, что карбокатион может перегруппировываться, и что эта перегруппировка происходит всякий раз, когда 1,2-перенос водорода или алкильной группы может привести к образованию более устойчивого карбокатиона, например:

1,2-гидридный сдвиг:

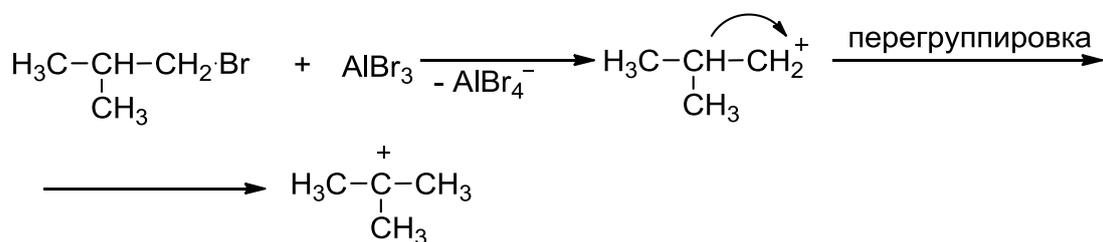


1,2-метильный сдвиг:

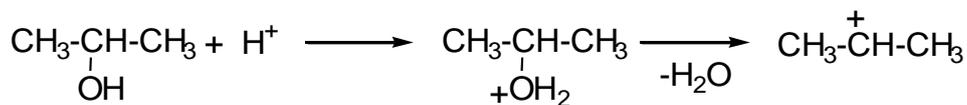
**Механизм реакции алкилирования:**

1. Образование электрофила:

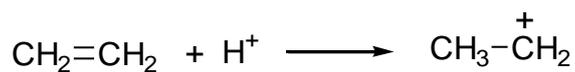
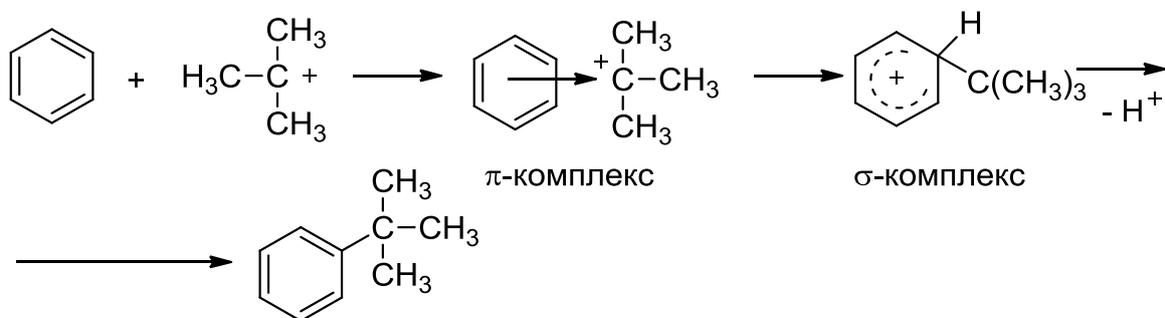
а) из алкилгалогенида:



б) из спирта:



в) из алкена:

2. Механизм реакции S_E :

9.5.3.5. Ацилирование по Фриделю – Крафтсу

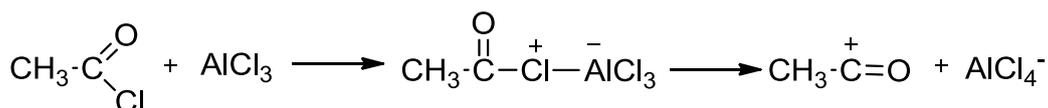
Реакция ацилирования представляет собой важнейший метод синтеза ароматических кетонов путем замещения атома водорода в ядре на ацильную группу RCO-. В качестве ацилирующих агентов используют хлорангидриды RCOCl и ангидриды кислот (RCO)₂O:



Ацилирование по Фриделю – Крафтсу осуществляется с участием катализаторов – кислот Льюиса.

Начальная стадия реакции ацилирования состоит в образовании комплекса между ацилгалогенидом и хлоридом алюминия. Затем этот комплекс ионизирует с образованием ацилиевого иона RCO⁺.

1. Образование электрофила:



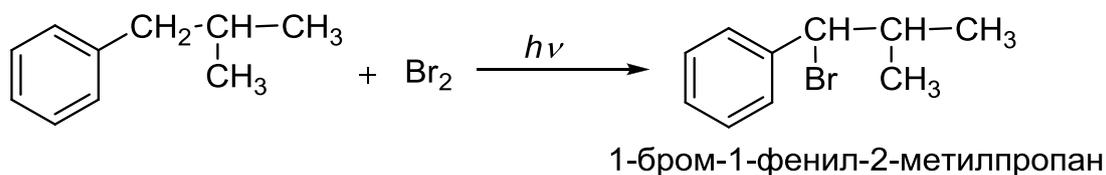
2. Атака бензольного кольца этим ацилий-катионом приводит к образованию конечного продукта:



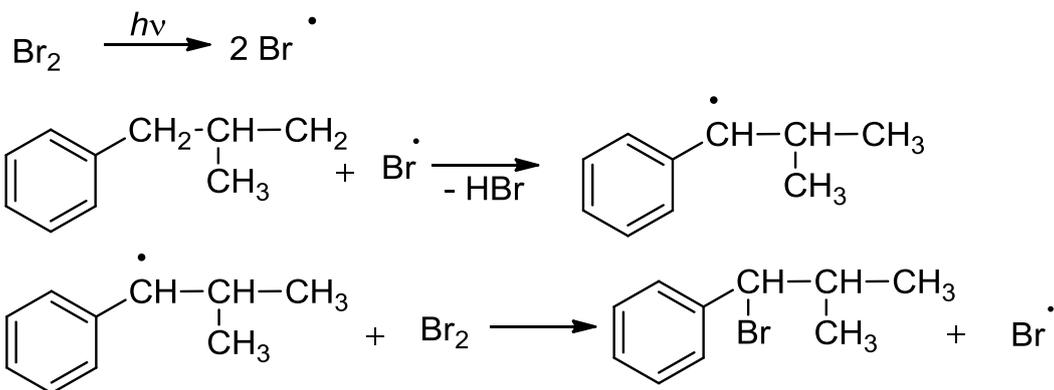
9.5.4. Радикальное замещение в боковую цепь. Галогенирование

Наряду с реакциями электрофильного замещения в ароматическом ядре, для алкилбензолов характерны реакции в боковой цепи. Среди них наиболее важная – галогенирование. Эта реакция протекает по цепному механизму, как и радикальное галогенирование алканов, и включает стадии инициирования, роста и обрыва цепи. Для инициирования обра-

зования радикальных частиц используется ультрафиолетовое облучение или высокие температуры. (Более подробно см. гл. 5), например:



Механизм S_R :

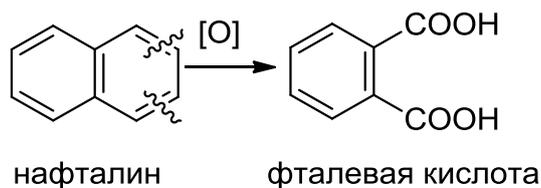


Реакции полициклических аренов

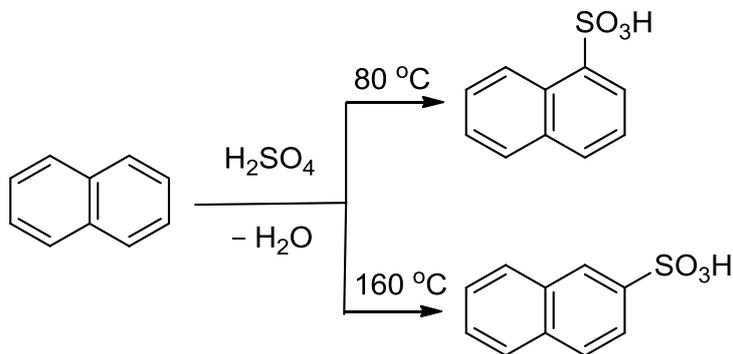
1. Гидрирование (разд. 9.5.5):



2. Окисление (разд. 9.5.6):



3. Электрофильное замещение (разд. 9.5.7):

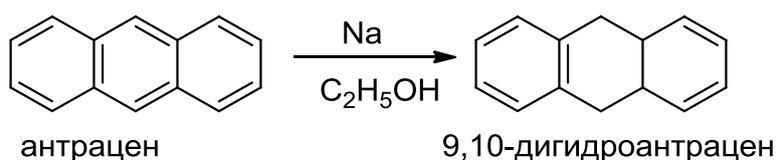


9.5.5. Гидрирование

Нафталин легче, чем бензол, вступает в реакцию с водородом, причем сначала гидрируется одно ядро (160 °С) и образуется тетрагидронафталин – *тетралин*, при повышении температуры до 200 °С конечным продуктом гидрирования является декагидронафталин – *декалин*:



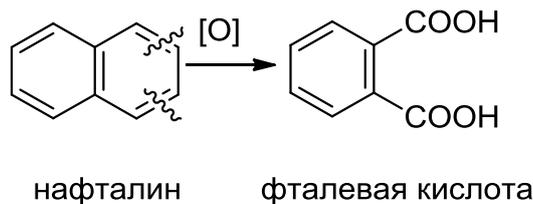
Антрацен легко гидрируется в положения 9 и 10 водородом в момент выделения, например, натрием в кипящем спирте:



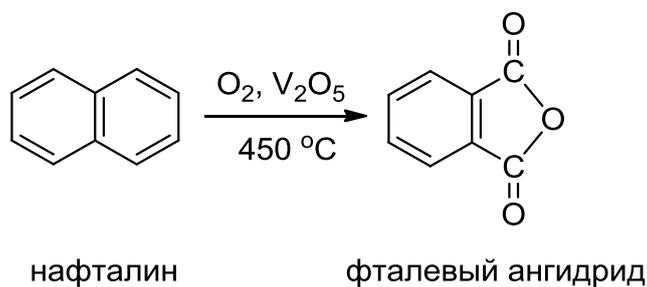
При исчерпывающем каталитическом гидрировании образуется *пергидроантрацен* $C_{14}H_{24}$.

9.5.6. Окисление

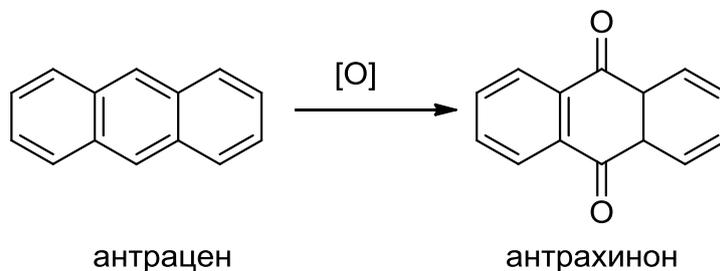
Нафталин окисляется легче, чем бензол, при этом одно из бензольных ядер разрушается, а его α -углеродные атомы превращаются в карбоксильные группы и образуется дикарбоновая, *фталевая кислота*:



В промышленном масштабе реакцию проводят, окисляя нафталин кислородом воздуха в присутствии пятиоксида ванадия при 450 °С. Получается *фталевый ангидрид*, т.к. фталевая кислота в условиях реакции теряет воду:



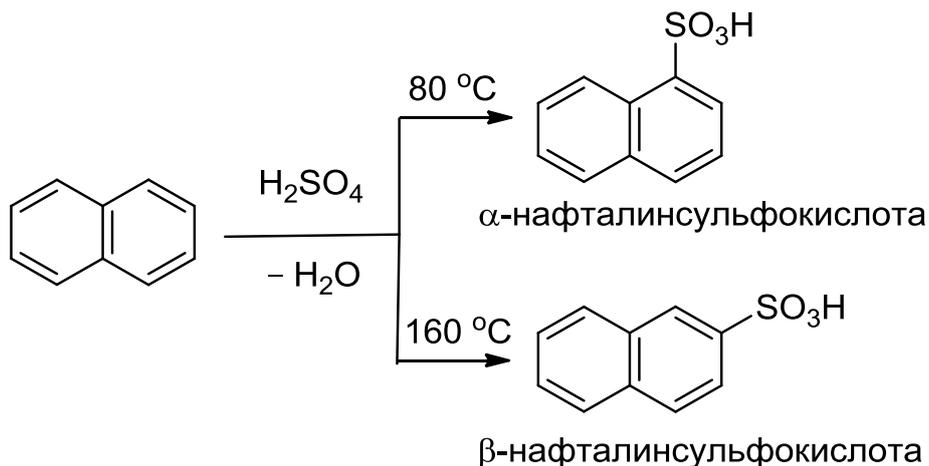
Окисление антрацена хромовой смесью и другими окислителями приводит к образованию ценного полупродукта в химии красителей, *антрахинона*:



9.5.7. Электрофильное замещение

Полициклические арены вступают в те же реакции электрофильного замещения, что и моноциклические, но они являются более активными.

Сульфирование – одна из характерных реакций замещения для нафталина, причем, в зависимости от условий реакции, может быть получена как α -нафталинсульфо кислота, так и β -нафталинсульфо кислота:



α -Нафталинсульфокислота превращается при нагревании до 160 °C в β -изомер, т.е. последний изомер термодинамически более стабилен. Однако α -изомер образуется быстрее, т.к. имеет более низкую энергию активации. В данном случае мы имеем пример **кинетического и термодинамического** контроля реакции. (См. также гл. 7.)

Сходным образом реакции галогенирования, нитрования, ацетилирования нафталина в первую очередь затрагивают α -положение.

9.6. Влияние заместителей на электрофильное замещение в ароматическом ряду

Каждый имеющийся в кольце заместитель влияет на дальнейшее протекание электрофильного замещения. Это влияние находит выражение в двух явлениях:

- в общем увеличении или уменьшении скорости замещения (реакционная способность);
- в направлении вступающих заместителей в определенные положения относительно уже имеющегося заместителя (ориентация).

Реакционная способность

Реакция электрофильного замещения в ароматическом ряду протекает через промежуточное образование σ -комплекса. Поэтому заместители, которые стабилизируют этот интермедиат (электронодоноры) будут повышать скорость данной конкретной реакции замещения. И, наоборот, заместители, дестабилизирующие σ -комплекс (электроноакцепторы), будут снижать скорость реакции. Таким образом, заместители, имеющиеся в бензольном кольце, можно разделить на две группы: активирующие и дезактивирующие кольцо по отношению к электрофильному замещению (табл. 9.1).

Таблица 9.1

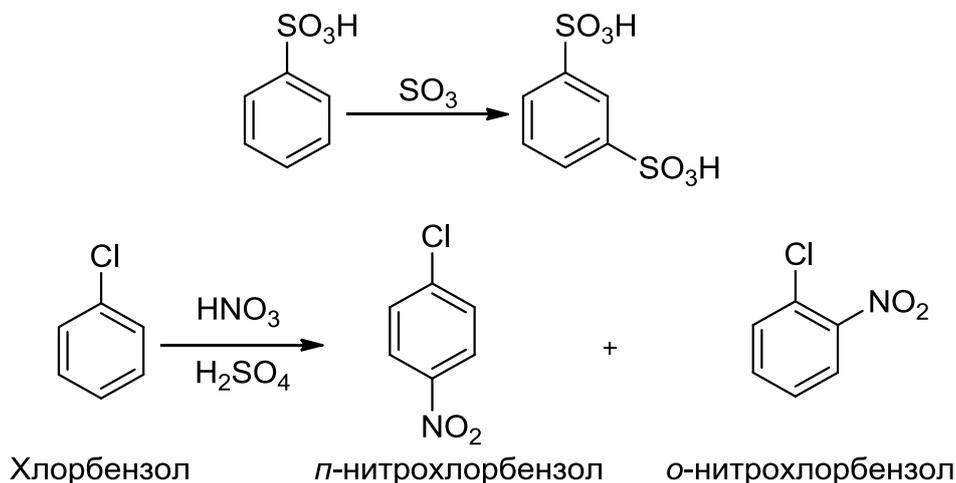
Группы заместителей в бензольном кольце

<i>орто</i> -, <i>пара</i> -Ориентанты	<i>мета</i> -Ориентанты
Активирующие: -OH, -OR, -NH ₂ , -NHR, -NR ₂ , -NHCOR, -Alk, -Ar Дезактивирующие: -F, -Cl, -Br, -I	Дезактивирующие -COOH, -CH=O, -C(R)=O, -C≡N, -CHal ₃ , -NO ₂ , -NH ₃ ⁺ , -SO ₃ H

К активирующим заместителям относятся электронодонорные группы, обладающие *+M*- или *+I*-эффектами (разд. 2.3 и 2.4). Дезактивирующие заместители – электроноакцепторные атомы и группы, обладающие *-I* и *-M* электронными эффектами. Эффект дезактивации может быть весьма сильным. Так, реакции Фриделя – Крафтса с нитробензолом C₆H₅-NO₂ обычно вообще не протекают.

Ориентация

Заместители в кольце разделяются по своему действию на *о*-, *п*-ориентанты (заставляющие вступать новый заместитель в *орто*- или *пара*-положение по отношению к уже имеющемуся заместителю) и *м*-ориентанты (заставляющие вступать новый заместитель в *мета*-положение по отношению к уже имеющемуся заместителю), например:



Все *орто*-, *пара*-ориентанты, кроме галогенов, активируют все положения бензольного кольца; даже *мета*-положения в этих соединениях являются более реакционноспособными, чем какое-либо положение в незамещенном бензоле. Активирующая группа направляет замещение

в *орто*- или *пара*-положения потому, что она активирует *орто*- и *пара*-положения в большей степени, чем *мета*-положение.

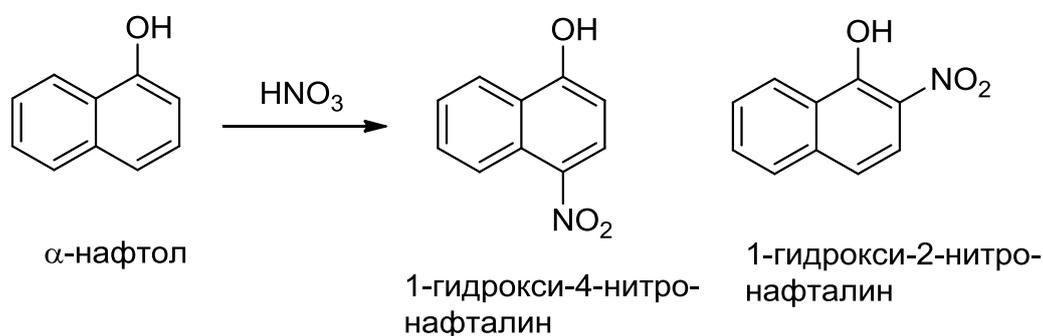
Деактивирующая группа деактивирует все положения в кольце, в том числе и *мета*-положение. Она направляет замещение в *мета*-положение потому, что она деактивирует *орто*- и *пара*-положения в большей мере, чем *мета*-положение.

Напротив, активирующие группы (-ОН, -OR, -NH₂ и др.) в большей мере стабилизируют положительный заряд в σ -комплексах, возникающий при *о*- и *п*-замещении. В случае же *м*-замещения стабилизирующий электронодонорный эффект этих групп проявляется в меньшей степени.

Особое положение занимают галогены, как заместители, они выступают как деактивирующие *орто*- и *пара*-ориентанты. Как известно (разд. 2.5), галогены обладают отрицательным индуктивным и положительным мезомерным электронными эффектами. С одной стороны, они дестабилизируют кольцо к действию электрофилов. С другой стороны, они являются выраженными *о*-, *п*-ориентантами. Причина этого состоит в том, что в основном состоянии галогенаренов преобладает электроноакцепторный *-I*-эффект, что понижает электронную плотность кольца и замедляет реакцию с электрофилами. Однако в σ -комплексах преобладает *+M*-эффект галогенов, благодаря чему они в большей мере стабилизируют σ -комплексы, приводящие к *о*- и *п*-замещению.

Ориентация в полициклических ароматических углеводородах

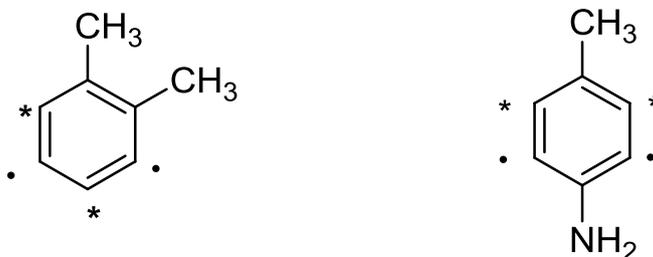
По сравнению с бензолом правила ориентации в молекуле нафталина усложнены. Если в молекуле нафталина имеется в α -положении ориентант первого рода (например, группа ОН), то заместитель вступает в то же ядро в положение 4 или 2:



Если такой же ориентант находится в β -положении, то заместитель вступает в ближайшее α -положение:

В рассмотренных случаях находящиеся в кольце заместители направляют электрофил в одни и те же положения бензольного кольца.

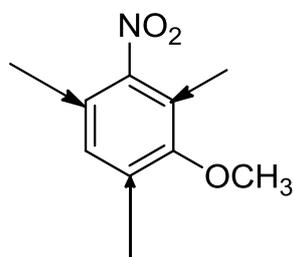
Несогласованная ориентация. Если же ориентирующее влияние одной группы противоположно влиянию другой группы, то это несогласованная, или несовпадающая, ориентация, например:



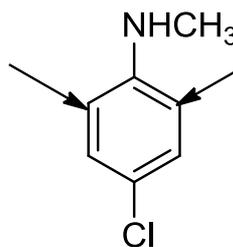
несогласованная ориентация

Таким образом, заместители направляют электрофил в разные положения бензольного кольца. В этом случае встает вопрос: какой из изомеров будет получаться в большем количестве? Но, зная следующие правила, можно предсказать основное направление реакции:

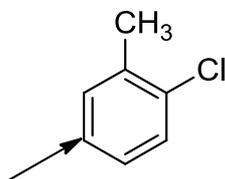
1. Направление замещения определяет заместитель с положительным мезомерным эффектом, если в бензольном кольце один заместитель с положительным мезомерным эффектом, а другой – с отрицательным:



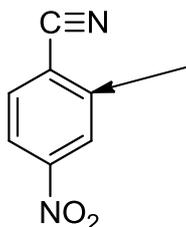
2. Если оба заместителя имеют положительный мезомерный эффект, то вопрос о предпочтительном замещении решает электронодонорная сила заместителей, возрастающая в следующем ряду:



3. Если один заместитель с положительным индукционным, а другой заместитель с положительным мезомерным эффектом, то заместитель с $+I$ -эффектом имеет меньшее влияние, чем заместитель с $+M$ -эффектом, даже если это атом галогена.

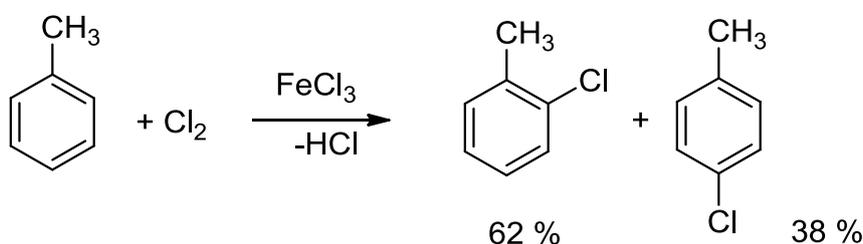


4. Если в кольце два заместителя с отрицательным мезомерным эффектом, то направление замещения определяется силой электроноакцептора:

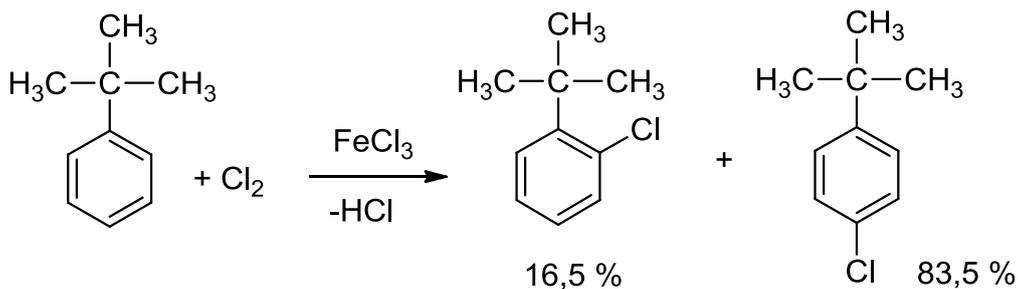


Соотношение *орто*- и *пара*- изомеров в реакциях S_E

Если в бензольном кольце находится один заместитель первого рода, то при монозамещении образуются преимущественно *орто*- и *пара*-изомеры. Поскольку *орто*-положений два, а *пара*- одно, следует ожидать, что *орто*-изомеров будет в два раза больше, чем *пара*-изомеров. На практике это реализуется лишь в тех случаях, когда заместитель и входящая группа имеют небольшие размеры. Так, при хлорировании толуола соотношение *орто*- и *пара*- изомеров близко к теоретическому:



А при хлорировании *трет*-бутилбензола из-за пространственных (стерических) препятствий преобладает *пара*-изомер:



9.7. Применение ароматических углеводородов

Бензол и многие из его производных получают в очень больших масштабах и используют при производстве высокооктанового бензина, полимеров, инсектицидов, детергентов, красителей и других химических веществ. Многие из аренов являются промежуточными продуктами в синтезе важнейших соединений.

Полициклические арены могут служить исходным материалом для синтеза различных полупродуктов, красителей и лекарственных веществ. Например, частично гидрированные производные тетрацена (например, 2,3-бензантрацен – углеводород с четырьмя линейно конденсированными ядрами) лежат в основе важных антибиотиков тетрациклинового ряда.



СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия. – М.: Мир, 1974. – 1132 с.
2. Graham Solomons T.W. Organic Chemistry. – John Wiley & Sons, 1988. – 1186 p.
3. Несмеянов А.Н., Несмеянов Н.А. Начала органической химии. Кн. первая. – М.: Химия, 1969. – 626 с.
4. Органическая химия и основы биохимии. Ч. 1: учеб. пособие / под ред. В.Д. Филимонова. – Томск: Изд-во ТПУ, 2000. – 135 с.
5. Сарычева Т.А., Тимощенко Л.В. Органическая химия. Ч. 2: учеб. пособие. – Томск: Изд-во ТПУ, 2004. – 116 с.
6. Робертс Дж., Касерио М. Основы органической химии. Т. 1. – М.: Мир, 1978. – 842 с.
7. Марч Дж. Органическая химия: в 4-х т. – М.: Мир, 1987. – Т. 1, 381 с., Т. 2, 485 с., Т. 3, 430 с.
8. Терней А. Органическая химия: в 2-х т. – М.: Мир, 1981. – Т. 1, 678 с., Т. 2, 651 с.
9. Органическая химия / под ред. Н.А. Тюкавкиной. – М.: Медицина, 2002. – 512 с.





Учебное издание

ТИМОЩЕНКО Лариса Владимировна
САРЫЧЕВА Тамара Александровна

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Часть 1

Учебное пособие

Научный редактор
*доктор химических наук,
профессор В.Д. Филимонов*

Редактор *Н.Т. Синельникова*

Верстка *Л.А. Егорова*

**Отпечатано в Издательстве ТПУ в полном соответствии
с качеством предоставленного оригинал-макета**

Подписано к печати Формат 60×84/16.

Бумага «Снегурочка». Печать Хегох.

Усл. печ. л. 9,77. Уч.-изд. л. 8,84.

Заказ . Тираж экз.



Национальный исследовательский
Томский политехнический университет
Система менеджмента качества

Издательства Томского политехнического университета сертифицирована
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту BS EN ISO 9001:2008



ИЗДАТЕЛЬСТВО  **ТПУ**. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

Тел./факс: 8(3822)56-35-35, www.tpu.ru

