

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ №. 1

Тема: Классификация, номенклатура и изомерия органических соединений.

Учебно-целевые задачи: Ознакомиться и усвоить с общие правила ТБ при работе с кислотами, щелочами и органическими реагентами. Ознакомиться с теорией А. Бутлерова и строением атома углерода в органических молекулах. Изучить классификацию и номенклатуру органических соединений.

Перечень практических навыков.

- ✓ самостоятельно работать со справочной и учебной литературой, превращать прочитанное в средство для решения типовых задач;
- ✓ активно использовать номенклатурные правила по органической и неорганической химии и номенклатуру органических и неорганических соединений;
- ✓ рассчитывать количества компонентов растворов заданной концентрации и готовить растворы определенной концентрации;
- ✓ уметь предсказать образование осадка при сливании растворов известной концентрации;
- ✓ на основании периодического закона и строения электронных оболочек атомов прогнозировать свойства и взаимодействие химических элементов и их соединений, применяемых в фармации, и решать соответствующие этим превращениям количественные задачи;
- ✓ проводить простой учебно-исследовательский эксперимент на основе овладения основными приемами техники работ в лаборатории, выполнять расчеты, оформлять результаты, формулировать выводы
- ✓ методикой планирования и проведения эксперимента, включающего синтез и способы идентификации полученных веществ,

Основные вопросы, предлагаемые для обсуждения.

1. Электронное строение атома углерода (типы гибридизации углеродного атома в органических соединениях).
2. Основные положения теории строения органических веществ А.М.Бутлерова.
3. Классификация органических соединений. Понятие о гомологических рядах.
4. Номенклатура органических соединений и её виды: тривиальная, рациональная, систематическая номенклатура.
5. Принципы составления названий по рациональной номенклатуре.
6. Основные правила номенклатуры ИУРАС и её использование.
7. Явление изомерии, её основные типы.
8. Пространственное строение органических соединений.
9. Конформации органических молекул и их энергетика.
10. Номенклатура π -диастереомеров.

Техника безопасности при работе в лаборатории органической химии

1. Во время работы в лаборатории соблюдайте чистоту, тишину и порядок. Беспорядочность, поспешность и неряшливость часто приводят к повторению работы и даже к несчастным случаям с тяжелыми последствиями. Поэтому посторонним лицам запрещается посещать студентов, работающих в лаборатории, и отвлекать их.
2. Не разрешается работать в лаборатории в отсутствие лаборанта или преподавателя. Категорически запрещается работать одному.
3. Приступайте к каждой работе только с разрешения преподавателя и после полного усвоения всех ее операций. Запрещается производить какие бы то ни было работы, не связанные непосредственно с выполнением задания.
4. В лаборатории следует работать в халатах из хлопчатобумажной ткани, застегивающихся спереди; такой халат в случае воспламенения можно легко с себя сбросить.
5. Запрещается хранить в лаборатории верхнюю одежду.
6. Рабочее место содержите в чистоте и порядке, не загромождайте его посудой, бумагой. Запрещается держать на лабораторных столах портфели, сумки и другие посторонние предметы.
7. Запрещается бросать в раковину бумагу, песок и другие предметы.
8. По окончании работы необходимо выключить газ, закрыть водопроводный кран, помыть посуду, убрать рабочее место. Качество уборки рабочих мест проверяет дежурный по группе, который уходит из лаборатории последним с разрешения лаборанта.
9. В лаборатории запрещается принимать пищу, пить воду, курить.
10. Во время работы не следует касаться руками лица: многие органические вещества сильно раздражают кожу и глаза.
11. Во время нагревания жидкостей или твердых тел в пробирках не направляйте отверстие на себя или на соседей, не заглядывайте в пробирки сверху, так как возможен выброс нагретого вещества.
12. Перед использованием стеклянной посуды ее осматривают на наличие трещин.
13. Нагревание пробирок следует производить очень осторожно и постепенно; перед нагреванием пробирка должна быть сухой.
14. При смешивании жидкостей жидкость с большей плотностью (концентрированные кислоты после чего проводят уборку).
16. Запрещается вносить пористые вещества (в том числе кипелки) в нагретые жидкости.
17. Опыты с токсичными веществами проводят в вытяжном шкафу.

18. Категорически запрещается пробовать какие-либо вещества на вкус. Определять запах соединения можно, осторожно направляя к себе его пары легким движением руки.
19. При работе с металлическим натрием соблюдайте особую осторожность. Ни в коем случае не допускайте соприкосновения его с водой. Нельзя брать натрий руками, а только пинцетом или щипцами.
20. Запрещается оставлять без присмотра зажженные горелки.
21. При возникновении пожара немедленно выключите газ и электроприборы, уберите все горючие вещества подальше от огня, засыпьте песком или накройте асбестовым одеялом очаг пожара. Большие пламя тушат с помощью углекислотных огнетушителей.
22. Если загорится одежда, пострадавшего следует облить водой или немедленно повалить на пол и накрыть одеялом, которое не снимают до тех пор, пока не погаснет пламя. Можно потушить пламя, перекатываясь по полу.
23. О сильном пожаре следует тот час же сообщить дежурному (пожарной охране).
24. При термических ожогах немедленно сделайте длительную примочку обожженного места 0,5 %-ным раствором перманганата калия или этиловым спиртом, затем нанесите на пораженный участок мазь от ожогов.
25. При ожогах кислотами пораженное место промойте проточной водой, а затем 3 %-ным раствором гидрокарбоната натрия (NaHCO_3). При ожогах едкими щелочами хорошо промойте обожженное место проточной водой, затем 1 %-ным раствором уксусной кислоты. При попадании растворов щелочей в глаза их сразу же обильно промывают водой, а затем 0,5 %-ным раствором борной кислоты; далее необходимо немедленно обратиться к врачу.
26. Если на кожу попадает разъедающее органическое вещество, то промывание водой в большинстве случаев бесполезно. Нужно промывать подходящим растворителем (спиртом, эфиром).
27. При раздражении дыхательных путей парами брома следует вдыхать пары этилового спирта, затем выйти на свежий воздух.
28. При порезах стеклом удалите из раны видимые осколки стекла, обработайте рану 3 %-ным спиртовым раствором йода и наложите повязку. При сильном непрекращающемся кровотечении, особенно в случае повреждения артерии, рекомендуется наложить жгут выше раны, после чего пострадавшего следует направить к врачу.

§1. История развития органической химии

Название «органическая химия» сохранилось с того времени, когда все известные вещества делили на неорганические (составляющие неживую природу) и органические (представители растительного и животного мира) и

считали, что между этими группами веществ существует резкая граница, разделяющая их на два независимых мира.

Органическая химия может быть определена как наука, изучающая соединения углерода или углеводороды и их производные. Ее выделение в отдельную науку связано с редкими особенностями атома углерода и его соединений.

1. Атом углерода обладает уникальной способностью образовывать цепи, т.е. углерод-углеродные связи. Цепи могут содержать неограниченное число атомов углерода и быть циклическими и нециклическими. Циклы могут быть практически любого размера и в их строении могут принимать участие почти все элементы. Это приводит к возможности существования огромного числа органических соединений (соединений углерода). В настоящее время известно несколько миллионов органических соединений, тогда как неорганических – менее миллиона.

2. Органические соединения существенно отличаются от неорганических более сложным строением, а также свойствами и реакционной способностью. Для их изучения используют специфические методы исследования.

3. Органическая химия изучает более высокоорганизованную форму материи, чем неорганическая.

4. Органические соединения имеют более широкое практическое применение по сравнению с неорганическими. Исключительно важно практическое значение, например, каучуков, пластмасс, различных типов волокон, лаков, красителей, вспомогательных веществ для различных областей промышленности, пестицидов (химических средств защиты растений), лекарственных препаратов и многих других биологически активных веществ, и это далеко не полный перечень органических веществ, без которых немислимы технический и научный прогресс и благосостояние человека.

Органическая химия как наука сформировалась в XIX в. Однако органические вещества были знакомы человеку с самого начала его существования (пища, одежда, топливо и т.д.). Природа широко одарила человека различными органическими веществами и продуктами их превращений. Далее человек освоил методы переработки природного органического сырья в жизненно важные продукты. Люди научились готовить различные напитки, дубить кожу, освоили методы варки мыла и крашения природными материалами, использовали природные масла, жиры, сахар, крахмал, смолы и т.д. Этот период развития химических знаний (примерно до IV в. н.э.) называют периодом практической химии (древнейшим периодом).

Период алхимии (до XVI в.) характеризуется в основном успехами в области неорганической химии, поскольку основные усилия исследователей были направлены на поиск «философского камня» – вещества, якобы способного превращать неблагородные металлы в благородные, особенно в золото. Уровень знаний органических соединений долгое время оставался неизменным.

Единственным существенным фактом можно считать выделение некоторых эфирных масел и более концентрированного спирта благодаря разработке улучшенных методов перегонки.

Период с конца XVI до начала XIX в. отличается ускоренным развитием химических знаний. В эти годы в основном развивалась неорганическая химия благодаря работам Агриколы (основатель металлургии) и Парацельса (создатель медицинской химии или ятрохимии). Однако в этот период были получены и некоторые органические соединения: уксусная кислота, янтарная кислота, бензойная кислота, ацетон, диэтило-вый эфир.

Конец XVIII и начало XIX в. ознаменовался крупными успехами в области органической химии в основном благодаря работам выдающегося шведского ученого И.Я. Берцелиуса. Были выделены из природных источников различные органические соединения, началось более глубокое изучение органических веществ. И.Я. Берцелиус впервые сформулировал понятие об органических (животных и растительных) веществах и выделил органическую химию в самостоятельную науку. Он считал, что в живой природе элементы повинуются иным законом, чем в безжизненной природе, и, следовательно, органические соединения могут образовываться только в живом организме под влиянием «жизненной силы». Их нельзя получить искусственным путем. Его учение было названо витализмом (от лат. *Vitalis* – жизненный). Однако Ф. Вёлер (1828 г.) нагреванием неорганических соединений цианида калия и сульфата аммония получил мочевину – продукт жизнедеятельности животных. Немецкий ученый П. Кольбе (1842 г.) из угля, серы, хлора и воды синтезировал уксусную кислоту. Жиры были синтезированы М. Бертло (1854 г.). А.М. Бутлеров (1861 г.) получил сахароподобное соединение. В результате к середине XIX в. теория витализма была отвергнута большинством ученых.

С середины XIX в. вследствие работ выдающихся ученых Ш. Жерара, А.М. Бутлерова, Ж. Дюма, А. Кекуле, Э. Франкланда, А. Купера начинается бурное развитие органической химии, которое к началу XX в. привело к созданию органического синтеза. В конце XIX в. теория химического строения, разработанная знаменитыми русскими учеными А.М. Бутлеровым, обогатилась стереохимическими представлениями Я. Вант-Гоффа и А. Ле-Беля, а с начала XX в. в органическую химию внедряются электронные представления Д. Томсона, В. Коссея, Г. Льюиса, К. Ингольда, Р. Робинсона, Л. Полинга. Вторая половина XX века ознаменовалась широким использованием в органической химии квантовомеханических представлений. Большой вклад в развитие органической химии внесли отечественные ученые Бутлеров, Марковников, Вагнер, Фаворский, Зелинский, Кучеров, Лебедев, Зинин и др.

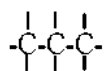
§2. Теория строения органических соединений А.М. Бутлерова

Как и все крупнейшие теории, теория строения Бутлерова возникла не сразу и не на пустом месте. К тому времени были сделаны несколько важнейших открытий в области органической химии. К главным открытиям можно отнести два.

1. В середине XIX в. установили, что в органических соединениях углерод, как правило, четырехвалентен (1857 г.). На основании этого Кекуле предложил обозначать атом углерода в виде символа «С» с четырьмя чертами (валентностями), отходящими под равными углами.



2. Установили, что в молекулах органических соединений атомы углерода могут соединяться друг с другом, т.е. образовывать углеродные цепи (1858 г.).



Положения о четырехвалентности углерода и его способности образовывать цепи явились важными предпосылками создания **теории строения Бутлеровым**. Основные положения этой теории были высказаны А. М. Бутлеровым в его докладе «О химическом строении вещества» на конференции в городе Шпейере в 1861 г.

1. Все атомы, образующие молекулы органических веществ, связаны в определенной последовательности, причем на соединение их друг с другом затрачивается определенная доля химического сродства. Порядок соединения атомов в молекуле и характер связей, соединяющих атомы, Бутлеров назвал химическим строением. Было установлено, что при соединении атомов углерода может затрачиваться по одной, по две или по три единицы сродства (образовываться одинарная, двойная и тройная связи); цепи же атомов углерода могут быть открытыми или замкнутыми.

2. От строения молекул (т.е. от порядка соединения атомов и характера их связей) зависят свойства вещества. Это положение теории строения Бутлерова объяснило, в частности, явление изомерии.

3. Изучая свойства данного вещества, можно предположить строение его молекулы; по строению предвидеть его свойства.

Например, алканы не вступают в реакции присоединения, а вступают в реакции замещения. На основании этих свойств можно сделать предположение, что эти соединения являются насыщенными. У алкенов электронные орбитали двух атомов углерода находятся в sp^2 -гибридном состоянии. Гибридные орбитали, перекрываясь между собой и с орбиталями других атомов углерода или водорода, образуют σ -связи. Негибридные p -орбитали sp^2 -гибридных атомов углерода также перекрываются между собой и образуют π -связь, которая имеет

меньшую энергию, чем σ -связь, т.е. является менее прочной. Таким образом, алкены являются ненасыщенными соединениями. В связи с этим можно предположить, что основным типом химических реакций для них будут реакции присоединения (насыщения) за счет разрыва π -связи и образования более прочных σ -связей.

4. Химические свойства каждого атома и атомных групп не неизменны. Атомы, входящие в молекулу органического соединения, взаимно влияют друг на друга. Это положение послужило основой в теории сопряжения. Идея А.М. Бутлерова о взаимном влиянии атомов была блестяще развита его учеником В.В. Марковниковым.

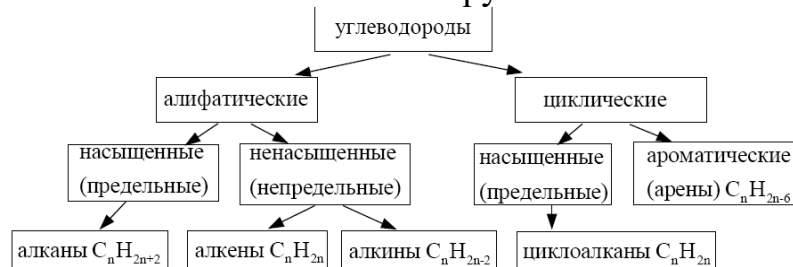
§3. Классификация органических соединений

Классификация и номенклатура создает систему для подразделения органических соединений и наименования их; при этом должно соблюдаться соответствие между системой номенклатуры и существующей классификацией.

В основе классификации органических соединений лежит теория строения органических соединений. Органические соединения классифицируют по определенным структурным элементам и по расположению атомов в молекуле.

Существуют два основных принципа: деление органических соединений по расположению углеродных атомов в молекуле и по характерным структурным элементам.

1.1. В зависимости от строения углеводородного скелета органические соединения делятся на несколько больших групп.



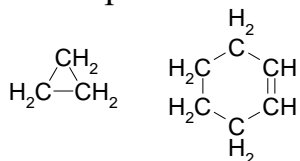
I. Соединения с открытой цепью атомов углерода — **ациклические**, или **алифатические, соединения**:

$\text{CH}_3\text{—CH}_3$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$ — предельные (насыщенные) — алканы

$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$, $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_3$, $\text{HC} \equiv \text{CH}$, $\text{CH} \equiv \text{C—CH} = \text{CH}_2$ — непредельные (ненасыщенные) — алкены, алкины и т.д. и их производные, содержащие различные функции.

II. **Карбоциклические соединения** с циклами из углеродных атомов:

алициклические соединения — различные циклические углеводороды и их производные с разной величиной цикла и числом циклов и разным числом двойных и тройных связей, кроме ароматических соединений:



Циклопропан циклогексен

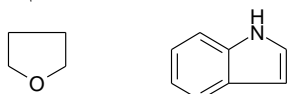
Ароматические соединения и их производные: органические соединения, содержащие в молекуле одно или несколько бензольных ядер



Бензол нафталин

III. Гетероциклические соединения и их производные — циклические соединения, циклы которых построены не только из углеродных атомов, но содержат также гетероатомы (O, N, S и др.).




Классификация гетероциклических соединений подобна классификации карбоциклических соединений: **алициклические и ароматические гетероциклы**



Тетрагидрофуран индол

1.2. Второй основной принцип классификации – **деление по функциям** (характеристическим группам). В зависимости от того, какая функция введена в молекулу углеводорода вместо атома водорода, получаем классы органических соединений.

Таблица 2.1 Функциональные группы и классы органических соединений

Функциональные группы	Класс соединений	Типичные представители	
		название	формула
Галогены -F, -Cl, -Br, -I	Галогенопроизводные	Йодметан	CH ₃ -I
Гидроксил -OH	Спирты Фенолы	Метанол Фенол	CH ₃ -OH C ₆ H ₅ -OH
Карбонил >C=O	Альдегиды	Этаналь	
	Кетоны	Диметилкетон	
Карбоксил -COOH	Карбоновые кислоты	Уксусная кислота	
Нитрогруппа -NO ₂	Нитросоединения	Нитробензол	C ₆ H ₅ -NO ₂
Аминогруппа -NH ₂	Амины	Этиламин	C ₂ H ₅ -NH ₂
Диазгруппа -N ₂ X	Диазосоединения	Хлористый бензилдiazоний	C ₆ H ₅ -N ₂ Cl
Меркаптогруппа -SH	Тиолы (меркаптаны, тиоспирты)	Метантиол	CH ₃ -SH
Сульфогруппа -SO ₃ H	Сульфокислоты	Бензолсульфокислота	C ₆ H ₅ -SO ₃ H
Металлы	Металлоорганические соединения	Метиллитий	CH ₃ -Li

3. Третий - По количеству функциональных групп.

Полифункциональными называют соединения, содержащие несколько одинаковых функциональных групп. Гетерофункциональными называют органические соединения, характеризующиеся присутствием в молекуле нескольких различных функциональных групп.

§4. Гомологические ряды.

Для каждого класса органических соединений характерно существование гомологического ряда. Такие ряды являются подтверждением основного закона природы – перехода количественных изменений в качественные. **Гомологическим рядом** (от греч. homos – «последовательный») называют ряд соединений с близкими химическими и закономерно изменяющимися физическими свойствами, в котором каждый член отличается от предыдущего на одну группу CH_2 .

Понятие гомологии, введенное в органическую химию, часто позволяет сделать выводы о химических свойствах отдельных соединений с однотипной структурой, зная общие свойства гомологического ряда в целом. Такая систематизация органических соединений облегчает изучение органической химии. Достаточно изучить свойства типичного представителя ряда, чтобы иметь понятие о свойствах ряда в целом.

Таблица 2.2. Гомологический ряд алканов

Молекулярная формула	Структура	Название
CH_4	CH_4	Метан
C_2H_6	$\text{CH}_3\text{-CH}_3$	Этан
C_3H_8	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	Пропан
C_4H_{10}	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	<i>n</i> -Бутан
C_5H_{12}	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	<i>n</i> -Пентан
C_6H_{14}	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	<i>n</i> -Гексан
C_7H_{16}	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	<i>n</i> -Гептан
C_8H_{18}	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	<i>n</i> -Октан
C_9H_{20}	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	<i>n</i> -Нонан
$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	<i>n</i> -Декан

§5. Номенклатура органических соединений

В настоящее время для наименования органических соединений применяют 3 типа номенклатуры: тривиальная, рациональная и систематическая.

На заре развития органической химии все вновь синтезируемые соединения называли произвольно (это историческая, или **тривиальная номенклатура**). Но эти названия случайны, их невозможно систематизировать, и часто это лишь отражение источников происхождения, методов получения или областей применения данных соединений. Тривиальные названия тем не менее все же распространены в природных соединениях (алкалоиды, аминокислоты, стероиды, углеводы). Происхождение тривиальных названий часто связано с природными источниками, из которых получены данные вещества, например:

муравьиная, лимонная, уксусная кислоты, толуол, гераниол; со способами получения - серный эфир; с характерными свойствами вещества - винный спирт; с именами ученых (кетон Михлера и др).

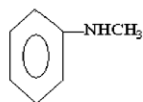
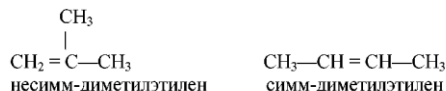
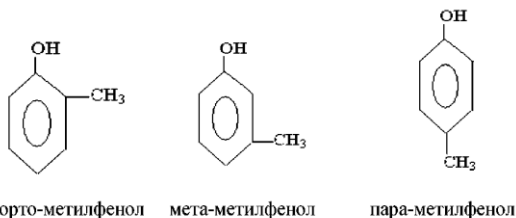
На смену тривиальной пришла **рациональная** (от ratio – разум), или радикало – функциональная, номенклатура, где соединения рассматриваются как производные первого (реже второго) члена гомологического ряда соответствующего класса соединений. Названия составляются как производные от названий углеводородных радикалов и функциональной группы соответствующего класса соединений. При необходимости указывают количество заместителей при помощи приставок: ди-; три-; тет-ра- и т.д.

Например: триметилметан



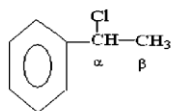
Название произведено от названия простейшего углеводорода метана CH_4 , в молекуле которого три атома водорода замещены на три метильные группы. Название произведено от названия предельного углеводорода этана CH_3-CH_3 , в молекуле которого шесть атомов водорода замещены на группы $-\text{CH}_3$.

Положение заместителей у базового фрагмента указывают цифрами, буквами латинского алфавита или словами «симметричный» (симм-), «несимметричный» (несимм-), орто- (о-), мета- (м-), пара- (п-), буквами N- (у азота), O- (у кислорода) и т.д.

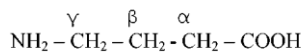


N-метиланилин

В некоторых случаях положение заместителей относительно функциональной группы обозначают греческими буквами:

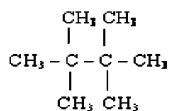


α-хлорэтилбензол



γ – аминокислотная кислота

По мере усложнения строения молекул вновь открываемых веществ рациональная номенклатура становилась все менее удобной, так как иногда одно и то же вещество могло иметь несколько названий. Например:



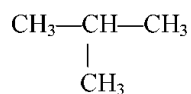
гексаметилэтан можно назвать по рациональной номенклатуре и триметилтретичнобутилметаном.

В 1892 г. на Международном химическом конгрессе в Женеве была принята научная, систематическая номенклатура, которая получила название Женевской. Фундаментом этой номенклатуры явилась теория химического строения органических соединений А.М. Бутлерова. На основе женевской номенклатуры создан известный справочник Бейльштейна. Каждой структурной формуле должно было соответствовать только одно название. **Женевская номенклатура** основана на принципе замещения в углерод – углеродном скелете (наиболее длинной цепи углеродных атомов) органического соединения и содержит сведения относительно природы, числа и расположения заместителей. С ростом числа и типов органических соединений номенклатура все время усложнялась.

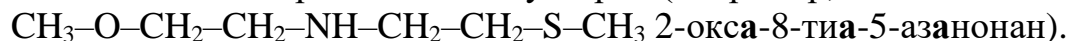
В 1919г. был создан Международный союз теоретической и прикладной химии – International Union Pure and Applied Chemise (IUPAC – по-русски ИЮПАК). Женевская номенклатура была исправлена, дополнена и получила название **Льежской** (была опубликована после конгресса ИЮПАК в Льеже в 1930 г.). Систематическая номенклатура включает в себя некоторые положения женевской и Льежской номенклатуры. Позже, на очередных конгрессах ИЮПАК, правила систематической номенклатуры дополнялись, уточнились и публиковались. Наиболее полное издание правил по номенклатуре органических соединений вышло в 1979 г. под названием "**IUPAC nomenclature of organic chemistry**".

В 1983 г. издан специальный номер Журнала Всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева, целиком посвященный номенклатуре ИЮПАК, как современной официальной международной научной номенклатуре.

Своей задачей комиссия ИЮПАК считает не создание новой, единой системы номенклатуры, а упорядочение, «кодификацию», имеющейся практики. Результатом этого является сосуществование в правилах ИЮПАК нескольких номенклатурных систем, а следовательно, и нескольких допустимых названий для одного и того же вещества. Правила ИЮПАК опираются на следующие системы: заместительную, радикало-функциональную, аддитивную (соединительную), заменительную номенклатуру и т.д. В заместительной номенклатуре основой названия служит один углеводородный фрагмент, а другие группы (углеводородные, галогены и т.д.) рассматриваются как заместители водорода (например, – триметилметан)



В радикало-функциональной номенклатуре в основе названия лежит название характеристической **функциональной группы**, определяющей химический класс соединения, к которому присоединяют наименование органического радикала (например, метиловый **спирт**, метилэтилкетон, метилхлорид, бутилцианид, диэтиловый **эфир**). В соединительной номенклатуре название составляют из нескольких **равноправных частей** (например, C₆H₅-C₆H₅ **дифенил**) или добавляя обозначения **присоединенных атомов** к названию основной структуры (например, 1,2,3,4-тетрагидронафталин, **гидрокориичная кислота**, **этиленоксид**, **сти-ролдихлорид**). Заменительную номенклатуру применяют при наличии неуглеродных атомов (гетероатомов) в молекулярной цепи: корни латинских названий этих атомов с окончанием «а» (а-номенклатура) присоединяют к названиям всей структуры, которая получилась бы, если бы вместо гетероатомов был углерод (например,



При составлении названий органических соединений по **номенклатуре ИЮПАК** используют такие номенклатурные понятия, как органический радикал, родоначальная структура, характеристическая группа и заместитель.

Органический радикал (в терминах номенклатуры)- это остаток органической молекулы из которой удалили один или несколько атомов водорода, оставив свободными соответственно одну или несколько валентностей.

Родоначальная структура - это химическая структура, лежащая в основе молекулы называемого соединения. Например, в качестве родоначальной структуры рассматривается главная углеродная цепь в ациклических соединениях или цикл- в карбоциклических и гетероциклических соединениях(этан-этанол; бензол -хлорбензол).

Характеристической группой называют функциональную (реакционноспособную) группу, связанную с родоначальной структурой или частично входящую в ее состав.

Заместитель – это любая характеристическая (функциональная) группа или углеводородный радикал, присоединенные к родоначальной структуре.

Таблица 2.3 Преффиксы и суффиксы, употребляемые в номенклатуре (приведены в порядке падения старшинства)

Класс	Формула	Название	
		в префиксе	в суффиксе
Карбоновые кислоты	-COOH	карбоксил	овая кислота
Сульфокислоты	-SO ₃ H	сульфо	сульфокислота
Нитрилы	-CN	циано	нитрил
Альдегиды	-CHO	оксо	аль
Кетоны	-CO	оксо	он
Спирты и фенолы	-OH	гидроксил	ол
Амины	-NH ₂	амино	амин
Простые эфиры	-OR	алкокси	-
Алкилгалогениды	F, Cl, Br, I	фтор, хлор, бром, иод	фторид, хлорид, бромид, иодид
Нитросоединения	-NO ₂	нитро	-

Заместители подразделяются на два типа:

1) углеводородные радикалы и неуглеводородные функциональные группы, указываемые только в приставках (нитрогруппа NO₂, простые эфирные группы, радикалы CH₃, C₂H₅ и др);

2) характеристические группы, которые указываются либо в приставке, либо в окончании, согласно старшинству (табл. 2.3).

Формирование названия любого органического соединения по международной номенклатуре осуществляют в таком порядке:

- Определяют старшую характеристическую (функциональную) группу, если она присутствует. Старшая характеристическая группа отражается в названии окончанием.

- Определяют родоначальную структуру (главную углеродную цепь, главную циклическую структуру) по следующим критериям:

- а) максимальное число характеристических групп второготипа,
- б) максимальное число кратных связей,
- в) максимальная длина непрерывной цепи углеродных атомов в молекуле,
- г) максимальное число функциональных групп первого типа и углеводородных радикалов.

Каждый последующий критерий используется только в том случае, если предыдущий не дает однозначного ответа.

- Последовательно нумеруют атомы родоначальной структуры так, чтобы старшая характеристическая группа получила наименьший номер. Если это правило не позволяет выбрать однозначную нумерацию, то цепь (или цикл) нумеруют так, чтобы атомы углерода несущие заместители получили наименьшие номера.

- Определяют название родоначальной структуры и старшей характеристической группы (окончание). Степень насыщенности родоначальной структуры отражают суффиксами: *ан* – насыщенный углеродный скелет, *ен* – наличие двойной и *ин* – тройной связи.

- Определяют название заместителей (функциональные группы, углеводородные радикалы), обозначая их приставками последовательно расположенных в едином алфавитном порядке.

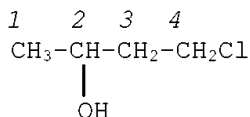
Положение каждого заместителя и каждой кратной связи указывают локантами – цифрами(или буквами), соответствующими номерам (положению)атомов углерода в главной цепи, с которыми связаны заместители (для кратной связи указывают наименьший номер). Цифры ставят перед приставками и после суффиксов или окончания. Если в соединении имеется несколько одинаковых заместителей или кратных связей, то перед соответствующим обозначением ставится умножающий префикс ди-, три-, тетра-, пента-, гекса- и т.д. (табл. 2.4).

Таблица 2.4 Числовые префиксы, применяемые в органической химии

Умножающий фактор	Префикс
1	моно
2	ди
3	три
4	тетра
5	пента
6	гекса
7	гепта
8	окта
9	нона

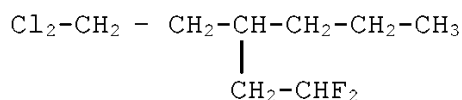
Примеры составления названий соединений

После того как выбрана старшая группа, которая обозначается суффиксом, определена родоначальная структура, расставлены в порядке русского алфавита отдельные приставки, приведена нумерация, объединяют эти части названия в общее полное название молекулы. Рассмотрим несколько примеров.



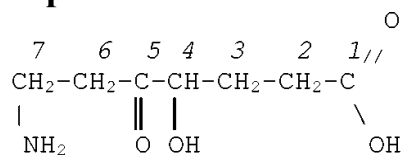
Группу –ОН, являющуюся старшей, обозначает суффиксом -ол. В качестве родоначальной структуры выбирают бутан. Нумерация проводится так, чтобы –ОН получила наименьший номер. Полное название соединения: 4-хлорбутанол-2.

Пример 2.



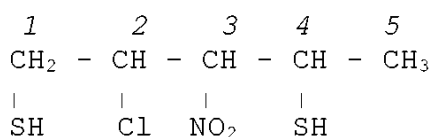
За главную цепь взята более короткая цепь, поскольку она содержит больше заместителей. Фтор является более старшим галогеном, чем хлор. Полное название соединения: 3-пропил-1,1-дифторо-5,5-дихлоропентан.

Пример 3.



Начало нумерации определяет старший заместитель - карбоксильная группа. Все другие функции называются в приставке по алфавиту. Полное название соединения: 7-амино-4-окси-5-оксогептановая кислота.

Пример 4.



Старшим заместителем среди функциональных групп этого соединения является SH-группа, она и определяет начало нумерации. Название соединения: 3-нитро-2-хлоропента-дитиол-1,4.

§6. Изомерия

Иногда одной общей молекулярной формуле (брутто-формуле) соответствует несколько соединений. Например, общую молекулярную формулу $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ имеет этиловый спирт и диметиловый эфир. Такое явление назвали **изомерией** (от греческого «isos» – равный, одинаковый и «meros» – доля, часть).

Изомерия – явление, при котором вещества имеют один и тот же качественный и количественный состав, но различаются по своим свойствам вследствие их различного строения – неодинакового порядка связывания атомов (или атомных групп) в молекуле или их ориентации в пространстве.

Под качественным составом понимают определенный вид атомов, образующих молекулу, а под количественным – число этих атомов.

Изомерия является одной из причин, обуславливающих многочисленность органических соединений.

Вещества, имеющие один и тот же качественный и количественный состав, но различающиеся по своим свойствам вследствие различного строения, называют **изомерами**.



Изомеры могут отличаться по структуре, т.е. порядком соединения атомов в молекуле, и по расположению заместителей (атомов) в пространстве. Первый вид изомерии называют **структурной**, второй – **пространственной**.

По отношению к взаимному переходу в «нормальных» условиях все изомеры относят к двум группам и называют **статическими** (устойчивыми) и **динамическими** (взаимно превращающимися, обратимыми).

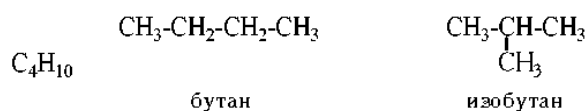
Статические изомеры в «нормальных» условиях устойчивы и могут быть выделены. Их устойчивость и существование в индивидуальном виде обусловлено значительным энергетическим барьером, который необходимо

преодолеть для перехода в другой изомер. Такой переход (взаимный переход) связан с разрывом ковалентной связи, прочность которой значительно превосходит возможность «теплового» движения атомов в молекуле.

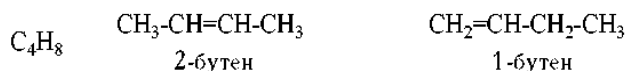
Динамические изомеры в «нормальных» условиях находятся в динамическом равновесии, взаимно переходя друг в друга. Скорость взаимных переходов изомеров такова, что изомеры невозможно выделить в индивидуальном виде. Энергетические барьеры между динамическими изомерами очень малы и легко преодолеваются «тепловым» движением атомов в молекуле.

Разновидности структурной изомерии:

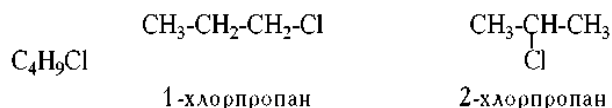
1. Изомерия строения углеродного скелета – разновидность статической изомерии, обусловленная различным порядком соединения атомов углерода в углеродной цепи. Например:



2. Изомерия положения кратных связей – разновидность статической изомерии, обусловленная различным положением двойных или тройных связей при одинаковом строении углеродного скелета. Например:



3. Изомерия положения функциональной группы – разновидность статической изомерии, обусловленная различным положением функциональных групп при одинаковом строении углеродного скелета. Например:



4. Перечисленные выше три разновидности изомерии характерны для одного класса соединений (**внутриклассовая изомерия**). Но изомерами могут быть и вещества, относящиеся к различным классам соединений. **Межклассовая изомерия** – разновидность изомерии (как статической, так и динамической), обусловленная различным порядком связи структурных элементов. Например:



§7. Задания для самоконтроля

1. Напишите структурные формулы следующих соединений:

- а) метилбутан;
- б) метилпропен
- в) метилбутандиовая кислота

- г) пентин-2-ол-1
д) 2-амино-3-этилбутандиовая кислота
е) 2,3,4-триметилгептадиен-1,5
2. Напишите структурные формулы следующих соединений:
- а) метилиодид
б) этиловый спирт
в) винилметилэфир
г) изобутиламин
д) *трет*-бутиловый спирт
е) дибензилсульфид
ж) изопропилметилкетон
з) *втор*-бутиловый спирт
и) *орто*-хлоробензальдегид
к) β-гидроксимасляная кислота
л) *пара*-нитрофенол
м) *орто*-нитроанилин
н) аллилфениловый эфир
о) *мета*-аминобензойная кислота
п) дивинил
3. Напишите структурные формулы всех изомеров состава:
 C_6H_{14} , $H_3C - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3$ гексан
 $C_5H_{10}O_2$. Все изомеры назовите по систематической номенклатуре.

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ № 2

Тема: Стереохимия органических соединений.

Учебно-целевые задачи: Ознакомиться с пространственной изомерией. Изучить правила построения конформаций и конфигураций

Перечень практических навыков.

- ✓ самостоятельно работать со справочной и учебной литературой, превращать прочитанное в средство для решения типовых задач;
- ✓ активно использовать номенклатурные правила по органической и неорганической химии и номенклатуру органических и неорганических соединений;
- ✓ рассчитывать количества компонентов растворов заданной концентрации и готовить растворы определенной концентрации;
- ✓ уметь предсказать образование осадка при сливании растворов известной концентрации;
- ✓ на основании периодического закона и строения электронных оболочек атомов прогнозировать свойства и взаимодействие химических элементов и их соединений, применяемых в фармации, и решать соответствующие этим превращениям количественные задачи;

- ✓ проводить простой учебно-исследовательский эксперимент на основе овладения основными приемами техники работ в лаборатории, выполнять расчеты, оформлять результаты, формулировать выводы
- ✓ методикой планирования и проведения эксперимента, включающего синтез и способы идентификации полученных веществ,

Основные вопросы, предлагаемые для обсуждения.

1. Пространственное строение органических соединений.
2. Конформации органических молекул и их энергетика.
3. Конфигурации абсолютные и относительные. Конфигурационный стандарт. D,L и R,S-номенклатура. Рацемат. Мезосоединения. Энантиомерия и диастереомерия.
4. Номенклатура π -диастереомеров.

Знание структурной формулы, как правило, недостаточно для полной химической характеристики органической молекулы. Дополнительная информация может быть получена из пространственной модели, т.е. на основе стереохимических данных. Стереохимия – наука о пространственном строении органических соединений. Основатель – голландский ученый Вант-Гофф, который предложил тетраэдрическую модель атома углерода. Из нее вытекают два следствия: 1) свободное вращение вокруг С–С (и других любых одинарных) связей; 2) оптическая изомерия(энантиомерия).

§1. Поворотная изомерия. Конформации.

Если рассматривать молекулу этана, где атомы углерода связаны σ -связью за счет двух sp^3 -орбиталей и которая совершенно симметрична относительно линии, соединяющей ядра (цилиндрическая ось симметрии), то должно осуществляться совершенно свободное вращение метильных групп вокруг их общей связи, поскольку такое вращение не приводит к изменению степени перекрывания участвующих sp^3 -орбиталей. Пространственные формы молекул, образующихся в результате вращения вокруг простых одинарных связей, называют поворотными (вращательными) изомерами или конформациями.

В действительности, в случае этана молекула может принять бесчисленное множество конформаций из которых следует выделить две (рис. 2.1).

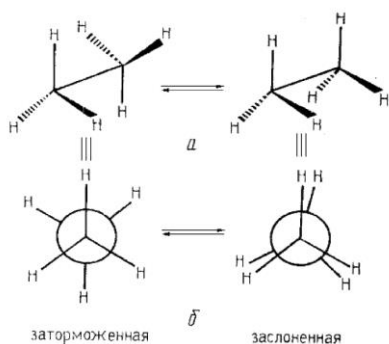


Рис. 2.1. Перспективные проекции (а) и проекции Ньюмена (б) для заторможенной и заслоненной конформации этана

Существует два основных способа изображения конформации простых молекул типа этана. Перспективные проекции, когда молекулу рассматривают вдоль связи С – С.

При этом, обычными линиями изображают связи заместителей, лежащих в плоскости рисунка; жирными – связи заместителей, выходящих в сторону наблюдателя; пунктирными линиями – наоборот. В проекциях Ньюмена С – С связь, вокруг которой происходит вращение, рассматривают как перпендикулярную плоскости рисунка. Задний атом углерода изображают в виде круга, а передний – в виде точки в центре круга. Линии связи дальнего атома доходят только до периферии круга.

Однако, даже в случае молекулы этана, как это было показано американским ученым Питцером, вращательное движение метильных групп относительно друг друга не вполне свободно при полном обороте, и что около 3 ккал/моль требуется для превращения заторможенной в заслоненную конформацию (рис. 2.2).

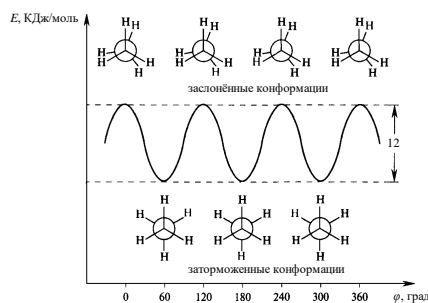


Рис. 2.2. Зависимость потенциальной энергии от торсионного угла поворота вокруг связи в метане.

В заслоненной конформации имеются три одинаковых заслоненных взаимодействий С - Н связей (3 ккал/моль). Отсюда, энергия каждого из заслоненных взаимодействий двух атомов водорода составляет около 1 ккал/моль. Это, так называемое, питцеровское или торсионное напряжение, которое имеет место в любой органической молекуле при наличии такого рода фрагмента. Барьер вращения для пропана составляет около 3,4 ккал/моль. Отсюда взаимодействие метильной группы и атома водорода в заслоненной конформации пропана и всех молекул, имеющих такого рода фрагмент, составляет 1,4 ккал/моль (3,4 ккал/моль - 2 ккал/моль = 1,4 ккал/моль). Более сложный, сравнительно с этаном, случай представляют 1,2-дизамещенные ($\text{XCH}_2 - \text{CH}_2\text{Y}$). На рисунке 2.3 представлены конформации н-бутана и их

потенциальные энергии в зависимости от торсионного угла поворота вокруг связи $C_2 - C_3$.

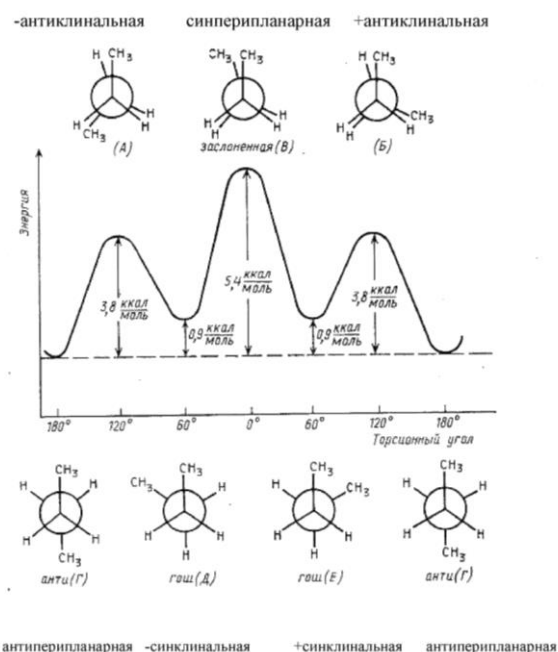


Рис. 2.3. Зависимость потенциальной энергии от торсионного угла поворота вокруг связи $C_2 - C_3$ в н-бутане.

Две заслоненные конформации А и Б энергетически эквивалентны, содержат заслоненные положения двух метильных групп и двух атомов водорода и одно заслоненное положение двух атомов водорода. Учитывая значение энергий взаимодействия $H - H$ (1 ккал/моль) и $H - CH_3$ (1,4 ккал/моль) для заслоненных конформаций этана и пропана, получаем разность в энергиях между заторможенной конформацией Г и заслоненными конформациями А или Б в 3,8 ккал/моль (2 - 1,4 ккал/моль + 1 ккал/моль = 3,8 ккал/моль).

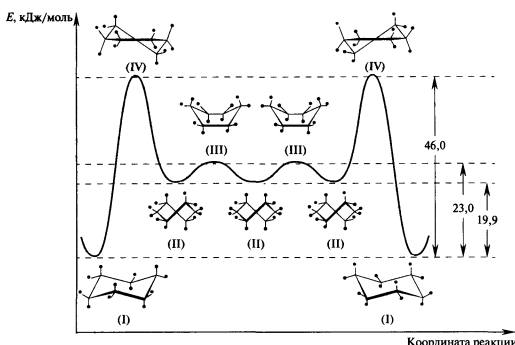
Конформации Д и Е не содержат заслоненных атомов, а энергетический барьер в 0,9 ккал/моль обязан стерическому отталкиванию двух метильных групп. Это, так называемые, **стерические препятствия**, т.е. электростатические несвязные взаимодействия через пространство на малом расстоянии при перекрывании радиусов Ван-дер-Ваальса (**напряжение Ван-дер-Ваальса**).

Наибольший эффект стерического отталкивания двух метильных групп (3,4 ккал/моль) наблюдается в заслоненной конформации В (5,4 ккал/моль - 2 - 1 ккал/моль = 3,4 ккал/моль). Таким образом, у бутана преобладающими являются антиперипланарная (анти-, транс-) и синклиальные (гош-, скошенные) конформации. Действительно, при 25°C н-бутан существует в виде равновесной смеси 72 % анти- и 28 % гош-форм.

Приведенные величины потенциальной энергии могут быть применены для оценки вероятности существования различных конформаций более сложных органических систем, используя принцип аддитивности энергии взаимодействия групп $H - H$, $H - CH_3$ и $CH_3 - CH_3$.

Особенность циклических конформаций в том, что переходы между ними протекают синхронно и согласованно. Наиболее полно исследованы конформации циклогексана. Из разных конформаций, принимаемых молекулой циклогексана, наиболее устойчивой является форма кресла (I). Минимуму на энергетической кривой соответствует также конформация искаженной ванны – твист-конформация (II). Две другие конформации – ванна (III) и полукресло (IV) – соответствуют максимумам на энергетической кривой, и их следует рассматривать как переходные состояния между двумя относительно устойчивыми формами (рисунок 2.3).

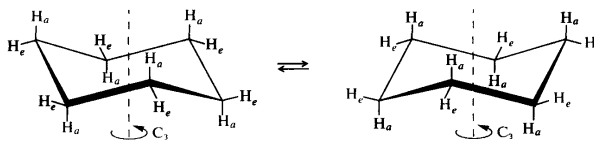
Энергетическая характеристика конформаций циклогексана



Циклогексан и большинство его производных и гетероциклических аналогов существуют в конформации кресла. Она наиболее симметрична, каждый атом углерода имеет по две неэквивалентные связи С–Н. Связи, расположенные параллельно вертикальной оси симметрии третьего порядка, называют аксиальными (а), а связи, ориентированные под углом $109,5^\circ$ относительно упомянутой оси, называют экваториальными (е).

В процессе конформационных превращений аксиальные заместители становятся экваториальными и соответственно экваториальные – аксиальными. С этой точки зрения конформационные переходы циклогексана называются инверсией (рисунок 2.4).

Рисунок 2.4



§2. Оптическая изомерия. Энантиомерия.

В 1815г. французский исследователь Био обнаружил, что некоторые органические соединения в жидком состоянии или в растворах обладают способностью вращать плоско-поляризованный свет, и отметил, что это свойство самих молекул. В 1848г. Пастер впервые осуществил разделение оптически неактивных веществ на оптически активные составляющие на примере солей виноградной кислоты. В 1873г. Вислиценус доказал, что обе природные молочные кислоты (одна из них выделена из мускульной ткани, а другая получена брожением из лактозы) обладают одинаковыми структурными формулами. Он писал: «Если молекулы могут быть структурно одинаковыми и при этом обладать разными свойствами, то это различие может быть объяснено только разным расположением атомов в пространстве». Именно работы Пастера и Вислиценуса позволили Вант-Гоффу прийти к заключению о тетраэдрическом строении атома углерода в органических соединениях и существовании оптических изомеров у соединений, в которых есть атом или атомы с четырьмя

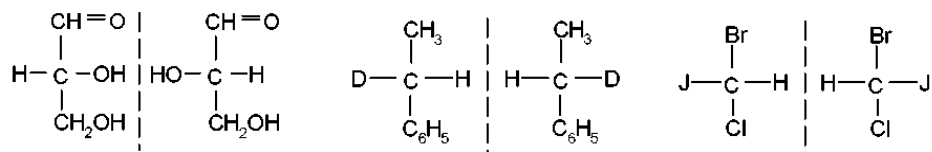
различными заместителями. Экспериментально эта концепция была подтверждена Фишером в 1914г., когда он показал, что, поменяв местами два заместителя, можно превратить оптически активное соединение в его антипод, обладающий такой же по абсолютной величине, но противоположной по знаку оптической активностью. Фишер также экспериментально показал, что при наличии у атома углерода двух идентичных заместителей оптическая активность исчезает.

Имеются два простых правила, в соответствии с которыми можно сказать, будет ли данная молекула оптически активна, т. е. обладать способностью вращать плоско-поляризованный свет:

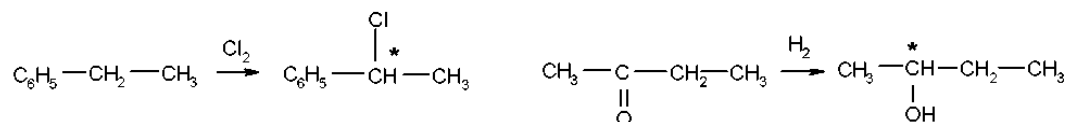
молекула, имеющая плоскость симметрии, зеркально-поворотные оси симметрии, какие-либо другие элементы симметрии, за исключением простых поворотных осей симметрии n -порядка, не будут оптически активны;

молекула будет оптически активной, если она не может быть совмещена со своим зеркальным изображением.

Две изомерные формы молекулы, которые относятся друг к другу как предмет к зеркальному изображению, называются энантиомерами. Они отличаются противоположными по знаку и одинаковыми по абсолютной величине вращениями плоскости поляризации света при практической идентичности всех других физических и химических свойств. При смешивании в эквимолекулярных соотношениях энантиомеров образуется неактивная смесь, называемая рацематом. На следующем рисунке приведены несколько пар энантиомеров, содержащих у атома углерода четыре различных заместителя.

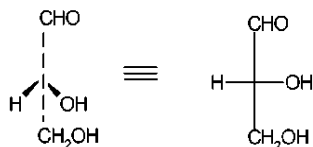


Атом углерода, содержащий четыре различных заместителя, называется асимметрическим атомом углерода или хиральным центром, а свойство объекта быть несовместимым со своим зеркальным изображением, называется хиральность. Противоположное хиральности свойство – ахиральность, когда изображение в зеркале совместимо с исходной фигурой. Ахиральную молекулу называют прохиральной, если единичным структурным изменением в ней можно образовать хиральный центр (звездочкой обозначен хиральный центр):



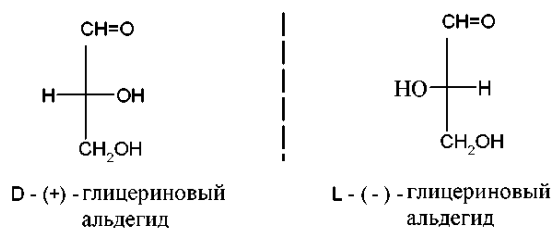
Проекция Фишера. Представить пространственное строение молекулы органического соединения на плоскости, как мы его видим на молекулярной модели, затруднительно. Поэтому, Э. Фишер в 1891г. предложил изображать пространственное строение молекул в виде проекций на плоскости. При этом

условились связи, которые направлены в тетраэдре к наблюдателю, изображать горизонтальными линиями, а связи, направленные от наблюдателя – вертикальными линиями.

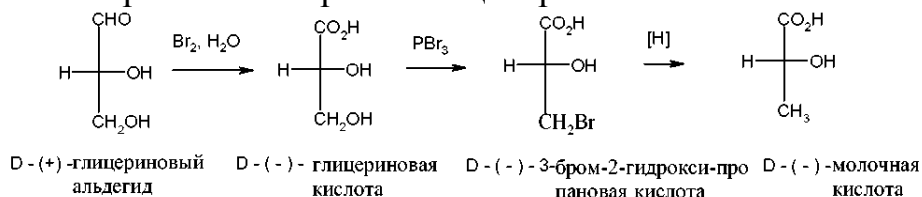


Есть определенные правила пользования проекционными формулами. Так, взаимная однократная перестановка любых двух заместителей приводит к обращению конфигурации, т. е. превращение одного энантиомера в его зеркальное изображение. К такому же результату приводит любое количество нечетных перестановок заместителей. И, наоборот, четное количество перестановок двух заместителей приводит к одному и тому же энантиомеру. Кроме того, проекционную формулу нельзя выводить из плоскости доски или бумаги. Поворот в плоскости на 90° , 270° и т. д. приводит к обращению конфигурации, а поворот на 180° , 360° и т. д. – к сохранению конфигурации.

Абсолютная конфигурация оптически активных соединений, т. е. действительное расположение в пространстве заместителей у хирального центра, долгое время оставалась неясной. В 1906г. Розанов произвольно выбрал в качестве стандарта (+) – глицериновый альдегид, который был обозначен символом D. Его зеркальное изображение, т. е. второй энантиомер, был обозначен символом L. И только в 1951г. с помощью рентгеноструктурного анализа было показано, что выбор, сделанный Розановым, был правильным.



Наличие стандарта позволило соотнести с ним конфигурации многих других соединений. Так, например, химической корреляцией было доказано, что конфигурация левовращающего изомера молочной кислоты та же самая, что D – (+) – глицеринового альдегида. Следует особо отметить, что все приведенные превращения не затрагивают хиральный центр.

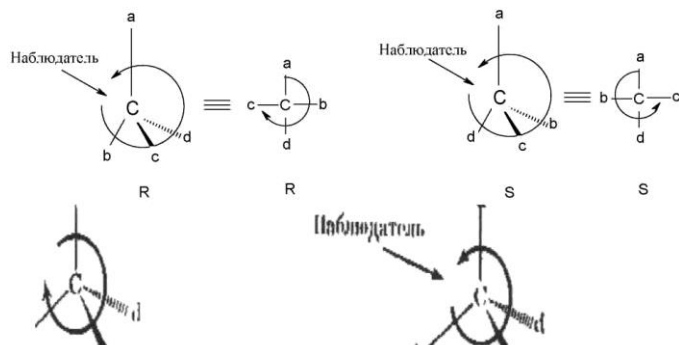


Таким способом были установлены конфигурации многих тысяч соединений с отнесением к D – или L – рядам. И, если принадлежность соединения к D – или L – ряду установлена, то говорят, что известна его

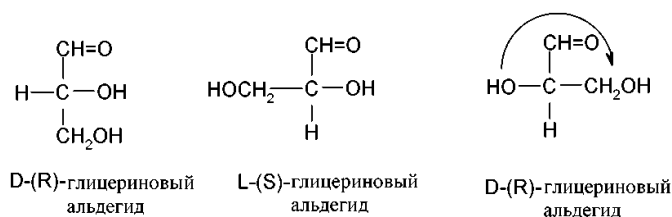
абсолютная конфигурация. Однако этот подход не лишен недостатков, и в настоящее время система D, L – обозначений используется, в основном, для обозначения конфигурации углеводов и аминокислот.

R, S – Система или система Кана – Ингольда – Прелога обозначений абсолютной конфигурации заключается в следующем.

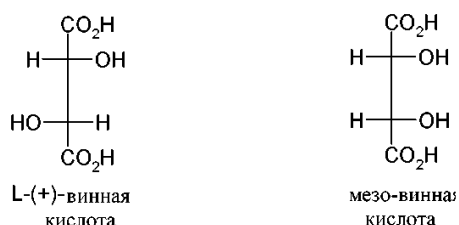
Четыре атома, непосредственно связанных с хиральным центром (асимметрическим атомом углерода), располагаются в порядке убывания атомных номеров таблицы Д. И. Менделеева. Причем, молекула располагается так, чтобы в сторону, противоположную глазу наблюдателя, находился атом с наименьшим атомным номером. В нашем случае это группа d (см. рисунок). Если заместители a, b и c окажутся расположенными по направлению движения часовой стрелки от старшего заместителя к младшему ($a > b > c$), то используется символ R, а если они располагаются против движения часовой стрелки – символ S.



Если атомы, непосредственно связанные с хиральным центром, у нескольких заместителей одинаковы, то их старшинство устанавливается последовательным рассмотрением второго слоя заместителей и т. д. Многократно связанные атомы (в двойных и тройных связях) формально рассматриваются соответственно как два или три атома, что показано на следующем рисунке (метильная группа – наименьший заместитель). Если рассматривать конфигурации энантиомеров глицеринового альдегида в системе R, S-обозначений, то D-глицериновый альдегид имеет R-конфигурацию, а L-глицериновый альдегид S-конфигурацию. Это следует из рассмотрения фишеровских проекций. При этом формулу надо записать так, чтобы младший заместитель находился внизу. Если остальные заместители в порядке уменьшения старшинства располагаются по часовой стрелке, соединение относится к R-ряду, а если против часовой стрелки, то к S-ряду. Если младший заместитель не находится внизу, то следует поменять его местами с нижней группой, но следует помнить правила пользования фишеровскими проекциями: однократная смена местами двух заместителей приводит к обращению конфигурации.

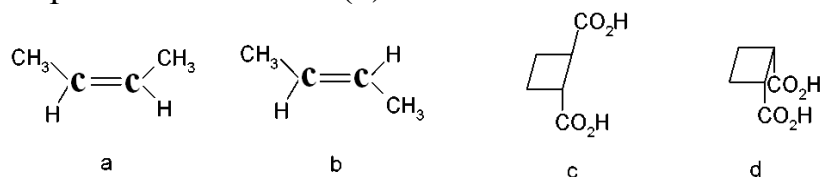


σ (сигма)-Диастереомеры (диастереоизомеры), пространственные изомеры, отличающиеся конфигурацией части имеющих в них элементов хиральности и не являющиеся энантиомерами. Простейший пример такого рода стереоизомерии представляют L- и мезо-винные кислоты, в которых конфигурация одного центра хиральности одинакова, а другого - противоположная.

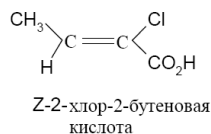


Диастереомеры имеют различные температуры кипения и плавления, растворимость, хроматографическую подвижность, плотность и другие физические свойства, что позволяет разделять их, например, кристаллизацией и хроматографией. На этих свойствах диастереомеров основаны методы разделения рацематов на оптически чистые энантиомеры по следующей схеме на примерах рацемических аминов через их соли с оптически активной кислотой и рацемических спиртов в виде сложных эфиров с оптически активной кислотой:

π (пи) -Диастереомеры (геометрические изомеры) отличаются друг от друга различным пространственным расположением заместителей относительно плоскости двойной связи ($C=C$, $C=N$) или цикла. В случаях, исключающих разночтение, употребляют обозначения цис и транс, например, цис-бутен-2 (а), транс-бутен-2 (в), транс-циклобутан-1,2-дикарбоновая кислота (с), цис-циклобутан-1,2-дикарбоновая кислота (d).



В более сложных случаях применяется другая система названий, основанная на определении старшинства заместителей при двойной связи. Если две старшие группы расположены по одну сторону двойной связи, то этот изомер получает обозначение Z (от немецкого zusammen-вместе). Если две старшие группы расположены по разные стороны двойной связи, то этот изомер получает обозначение E (от немецкого entgegen-напротив).



§3. Значимость хиральности в биологии и медицине

Хиральные соединения являются основными «строительными блоками» живого мира. Более того, такие основополагающие для живых систем молекулы, как ДНК, РНК, а также углеводы, белки и фрагменты этих структур, представлены лишь одним из возможных энантиомеров, т. е. они гомохиральны. Например, природные белки состоят только из L-изомеров аминокислот, в то время как D-аминокислоты входят в состав клеточных стенок. Такая «гомохиральность» биологической формы материи приводит к тому, что оптические изомеры биологически активного соединения, как правило, оказывают различный физиологический или, применительно к медицине, терапевтический эффект. Известно, например, что энантиомеры могут обладать разным запахом и вкусом: R-карвон определяет запах семян тмина и укропа, а его S-форма придает запах остролистной мяте (рис. 1). Токсичность природного S-никотина во много раз больше, чем у

R-изомера. Обезболивающим действием обладает лишь (-)-морфин, а синтетический (+)-морфин – не обладает. В медицинской практике считается допустимым, когда второй энантиомер тоже оказывает лечебный эффект или не оказывает никакого воздействия. При этом рацемическую смесь можно без опасений использовать в качестве лекарства. Недопустима ситуация, когда «сопутствующий» энантиомер оказывается высокотоксичным или даже вызывает летальный исход. В качестве хрестоматийного можно привести пример талидомида – широко известного седативного препарата, выпускавшегося в виде рацемической смеси. Позднее выяснилось, что только один из энантиомеров этого соединения оказывает целевое воздействие, тогда как другой приводит к серьезным побочным эффектам. Кроме того, в организме происходит рацемизация талидомида, что закрывает возможность использования энантиомерно чистого «полезного» изомера. Эти свойства послужили причиной изъятия талидомида из обращения.

Не удивительно, что в современной медицине и, как следствие, фармацевтическом производстве значение хиральных лекарств значительно возросло. Среди 500 наиболее продаваемых в мире лекарственных средств доля энантиомерно чистых соединений превышает 60 %, а объем их продаж исчисляется сотнями миллиардов долларов. Более того, эта доля непрерывно растет за счет уменьшения доли рацематов (< 20 %) и нехиральных соединений (< 20 %), причем особенно быстро – в секторе новых лекарственных препаратов.

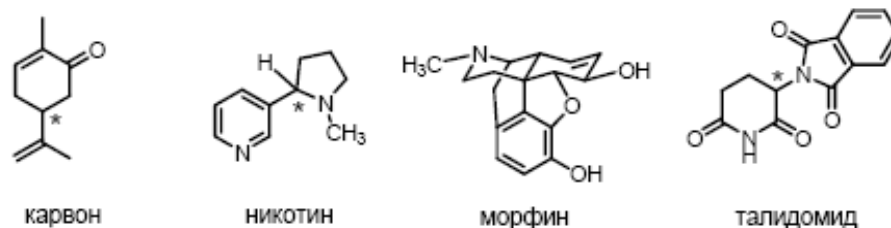


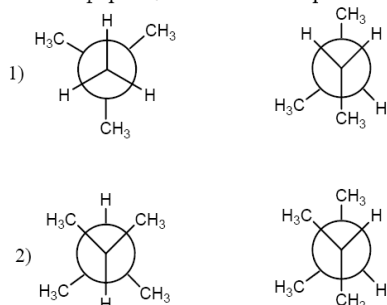
Рис. 2.5 Примеры хиральных соединений, энантимеры которых проявляют различную биологическую активность

В настоящее время часть энантимерно чистых лекарств производится с применением микробиологических методов синтеза или выделения, однако для получения многих других целевых соединений в энантимерно чистой форме такие методы либо неэффективны, либо вообще невозможны. С учетом быстро растущих потребностей рынка вполне закономерно, что большое количество исследовательских групп во всем мире прилагает значительные усилия для разработки методик полного химического синтеза энантимерно чистых соединений, а ряд достижений в этой области отмечен присуждением Нобелевских премий по химии.

Итак, получение энантимерно чистых или, в общем случае, энантимерно избыточных органических соединений – одно из магистральных направлений развития органического синтеза. Это связано с практической значимостью таких веществ, в основном как компонентов современных высокоэффективных медицинских препаратов. Кроме того, быстро растет потребность в энантимерно чистых веществах для нужд сельского хозяйства и защиты лесов – получения новых высокоактивных инсектицидов, гербицидов, фунгицидов и других веществ избирательного действия для борьбы с вредными организмами.

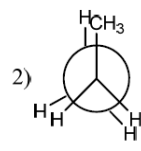
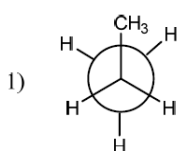
§4. Задания для самостоятельного решения

1. В каждой из следующих пар определите, являются ли они структурными или конформационными изомерами



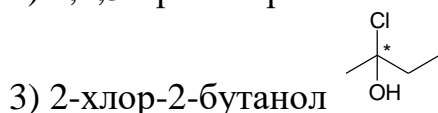
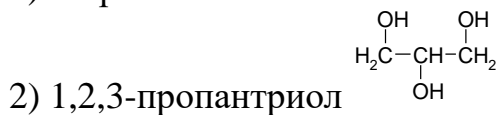
1) структуры 2) конформационные

2. Укажите какая из двух конформаций пропана самая устойчивая. Дайте пояснения.

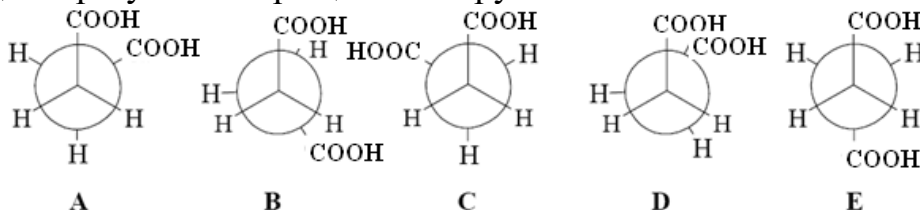


Ответ: 1

3. Установите наличие или отсутствия хиральности у следующих молекул:

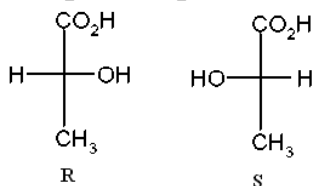


4. Постройте все возможные конформации бутандиовой кислоты, возникающие в результате вращения вокруг C2–C3 связи.

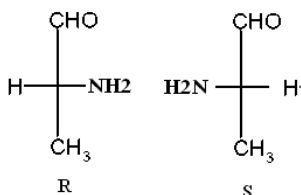


5. Изобразите энантимеры и обозначьте их конфигурацию по R,S-номенклатуре для следующих соединений:

1) 2-гидроксипропановая кислота (молочная кислота)

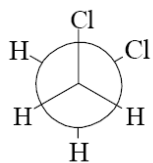


2) 2-аминопропаналь

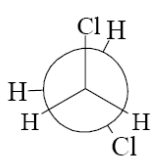


3) 2-амино-3-метилпентановая кислота

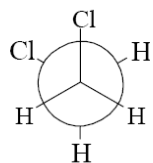
6. Укажите наиболее энергетически выгодную конформацию 1,2-дихлорэтана. Назовите все конформации.



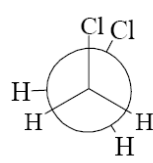
A



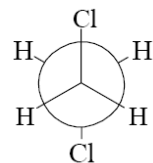
B



C



D



E

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ №3.

Тема: Взаимное влияние атомов в молекуле. Кислотно-основные свойства органических соединений

Учебно-целевые задачи: Ознакомиться с явлениями взаимного влияния атомов в органических молекулах

Изучить влияние заместителей на реакционные центры в молекуле.

Перечень практических навыков.

- ✓ самостоятельно работать со справочной и учебной литературой, превращать прочитанное в средство для решения типовых задач;
- ✓ активно использовать номенклатурные правила по органической и неорганической химии и номенклатуру органических и неорганических соединений;
- ✓ на основании периодического закона и строения электронных оболочек атомов прогнозировать свойства и взаимодействие химических элементов и их соединений, применяемых в фармации, и решать соответствующие этим превращениям количественные задачи;
- ✓ проводить простой учебно-исследовательский эксперимент на основе овладения основными приемами техники работ в лаборатории, выполнять расчеты, оформлять результаты, формулировать выводы
- ✓ методикой планирования и проведения эксперимента, включающего синтез и способы идентификации полученных веществ,

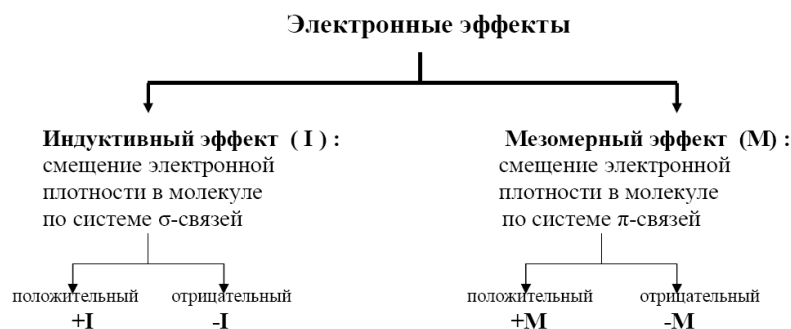
Основные вопросы, предлагаемые для обсуждения.

1. Индуктивный электронный эффект.
2. Мезомерный электронный эффект. Сопряженные системы.
3. Понятие об ароматичности (бензол и небензоидные системы).
4. Электроно-донорные и электроно-акцепторные заместители в ароматическом кольце.
5. Кислотность и основность органических молекул. Понятие о C–H, O–H, N–H, S–H кислотах. Влияние электронных эффектов на кислотность и основность.

Для описания электронного строения органических соединений в настоящее время используются чисто теоретические методы расчета (*ab initio*), в которых понятие химической связи как пары электронов с математической точки зрения несостоятельно, и полуэмпирические и эмпирические, в которых в том или ином виде фигурирует постулат Льюиса (1916 г.): химическая связь – пара электронов. Смещение этой пары электронов под действием внутреннего (поляризация) или внешнего (поляризуемость) электрического поля приводит к обогащению или обеднению тех или иных центров молекулы, что и определяет ее реакционную способность. Взаимное влияние атомов в молекуле связано прежде все с перераспределением в ней электронной плотности. Это

перераспределение может осуществляться при помощи двух электронных эффектов – индуктивного эффекта и эффекта сопряжения.

Схема 2.5



Величина, характеризующая способность атома к поляризации ковалентных связей, называется электроотрицательностью.

§1. Индуктивный эффект

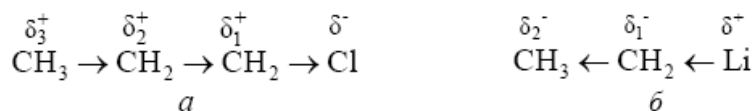
Индуктивный эффект (I) – эффект, связанный со смещением электронной плотности вдоль δ -связей под влиянием атомов или групп, различных по электронной природе. Этот эффект является простейшей формой проявления взаимного влияния атомов в молекуле. Следует отметить, что индуктивный эффект – влияние быстро затухающее.

Электронное облако, т. е. пара электронов, симметрично относительно середины связи только в том случае, когда связывает элементы с одинаковой или близкой электроотрицательностью, например атомы С и Н. В этом случае связь практически неполярна. Заместители, отличающиеся электроотрицательностью от атома углерода и с ним связанные, индуцируют поляризацию связи между атомами. Это так называемый индуктивный эффект – поляризация связи между двумя атомами, обусловленная различием в их способности притягивать и удерживать электроны, т. е. разницей в электроотрицательностях. Например:



Если смещение электронной плотности происходит по цепи в сторону заместителя, то такой эффект называют отрицательным ($-I$). Если атом (или группа) смещает электронную плотность в сторону цепи (от себя), то индуктивный эффект будет положительным ($+I$).

Изображается данный эффект обычно стрелкой, направленной по оси связи:



В молекуле пропилхлорида (а) заместитель Cl вызывает отрицательный индуктивный эффект (-I), т. к. он является электроноакцептором (более электроотрицателен, чем углерод). В молекуле этиллития (б) заместитель Li вызывает положительный индуктивный эффект (+I), т. к. он является электронодонором (более электроположителен, чем углерод).

По мере удаления от атома (или группы атомов), вызывающего смещение электронной плотности, влияние индуктивного эффекта в насыщенных системах быстро ослабевает. Так в молекуле пропилхлорида (а) доля частичного заряда δ^+ , характеризующего электронную недостаточность, уменьшается: $\delta_1^+ > \delta_2^+ > \delta_3^+$. В молекуле этиллития (б) так же доля частичного заряда δ^- уменьшается: $\delta_1^- > \delta_2^-$.

В табл. 2.5 перечислены заместители, вызывающие отрицательный и положительный индуктивные эффекты в молекулах органических соединений.

Таблица 2.5. Заместители, вызывающие индуктивный эффект

Отрицательный индуктивный эффект (-I)	Положительный индуктивный эффект (+I)
Галогены: -F, -Cl, -Br, -I; -OH; -OR; -NH ₂ ; -NR ₂ ; -NO ₂ ; -C≡N; -C(R)=O; -COOH; -SH; -SR; -SO ₃ H; -CHCl ₂ ; -CCl ₃ ; -CH=CH ₂ ; -C≡CH; -C ₆ H ₅	Металлы; алкилы; -O ⁻ ; -NH ⁺ ; -C ⁻ R ₂ (карбанионы)

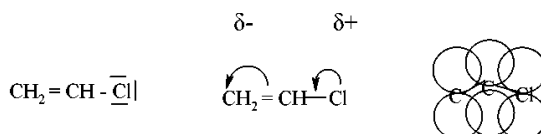
§2. Мезомерный эффект.

Мезомерный эффект (M), или эффект сопряжения, тип электронного влияния, возникающий в молекулах с сопряженными двойными связями, содержащих электронодонорные или электроноакцепторные заместители. Этот эффект возникает за счет смещения π -электронного облака вдоль системы с образованием на противоположных концах такой системы, равных по величине, но различных по знаку частичных зарядов. В отличие от индуктивного эффекта, мезомерный может передаваться по цепи сопряжения на более дальние расстояния.

Функциональные группы, смещающие π -электронную плотность в сторону системы, проявляют положительный мезомерный эффект (+M). Такие группировки имеют неподеленные пары электронов или отрицательный заряд. Функциональные группы, смещающие π -электронную плотность в свою сторону, обладают отрицательным мезомерным эффектом (-M). Такие группировки имеют кратные связи. В табл. 2 приведены заместители, вызывающие отрицательный и положительный мезомерные эффекты.

Термин «мезомерия» (от греческого *mésos* – средний, промежуточный и *méros* – часть) предложил Ингольд, который, в попытках интерпретировать некоторые реакции ароматических систем с помощью индуктивных эффектов, пришел к выводу о существовании еще одного фактора, имеющего место при

наличии у атома углерода кратной связи заместителя с неподеленными парами электронов. В этом случае становится возможным определенное перекрытие между электронами π -связи и р-электронами заместителя, что приводит к смещению, делокализации электронов (обозначается изогнутой стрелкой) и появлению зарядов на концах сопряженной цепи. Результат такого сдвига электронов – частичная двоевязность между р-донором электронов и атомом углерода двойной связи.



Действительно, длина связи С – Cl в хлористом виниле (1,69Å) на 0,08Å короче, чем в хлористом этиле (1,77Å). На это указывают и величины дипольных моментов хлористого винила (- 1,44D) и хлористого этила (-2,05D).

Положительным мезомерным эффектом (+M) обладают электронодонорные группы, способные к частичной или полной передаче пары электронов в общую сопряженную систему.

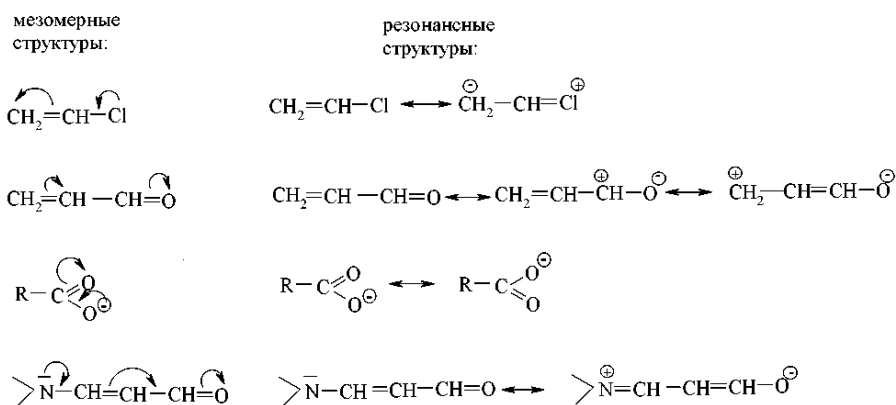
Электроноакцепторные группы, поляризующие сопряженную систему в противоположном направлении, характеризуются отрицательным мезомерным эффектом (- M).

Таблица 2.6 Заместители, вызывающие мезомерный эффект

Отрицательный мезомерный эффект (-M)	Положительный мезомерный эффект (+M)
-NO ₂ , -C≡N, -C(R)=O, -COOH, -SO ₃ H, -C ⁺ R ₂ (карбокатионы)	Галогены: F, Cl, Br, I; -OH, -OR, -NH ₂ , -NR ₂ , -SH, -SR,

Еще один подход к графическому отображению делокализованных связей – применение резонансных структур, которые используются в методе Полинга валентных схем расчета волновой функции. Идея резонансных структур состоит в том, что строение молекулы следует приближенно описывать набором структурных формул. И свойства молекулы будут соответствовать не какой-нибудь одной из них, а некоторому положению (резонансу) их всех, т. е. гибридной структуре. Однако всегда следует помнить, что отдельные граничные резонансные структуры не выражают физически реальных состояний молекул.

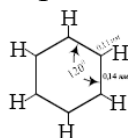
Наложение граничных структур указывается обоюдной стрелкой « \leftrightarrow ».



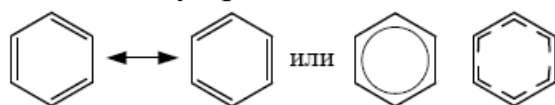
§3. Ароматичность

Бензол C_6H_6 – простейший представитель ароматических углеводородов. Несмотря на кажущуюся простоту, установление истинного строения бензола заняло много десятилетий. Огромный вклад в выяснение этого вопроса внесли такие выдающиеся химики, как Э. Хюккель (Германия), Л. Полинг (США), Ф. Кекуле, И. Ингольд (Англия). В настоящее время установлено, что структура бензола представляет собой правильный шестиугольник. Результаты рентгеноструктурного анализа бензола показывали, что все длины связей С-С в молекуле бензола одинаковы (0,14 нм). Такая длина является средней между значениями длин простой (0,154 нм) и двойной (0,134 нм) связей. Все атомы углерода и водорода лежат в одной плоскости.

Атомы углерода находятся в углах правильного шестиугольника, углы между связями С-С равны 120° . Углы между связями С-С и С-Н также равны 120° . Все расстояния С-Н в молекуле бензола равны 0,11 нм.



Все углеродные атомы в молекуле бензола находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. Эти данные привели к заключению, что выравнивание длин связей С-С в кольце бензола есть результат взаимного перекрывания p -орбиталей с образованием единой циклической системы сопряжения. Исходя из этого строение бензола изображают двумя следующими резонансными структурами или кольцом внутри шестиугольника, символизирующим p - p сопряжение между кратными связями:

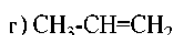
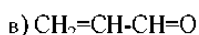
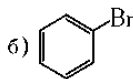
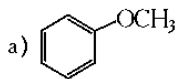


В органической химии широко известно такое понятие, как ароматичность некоторых органических соединений. Термин «ароматичность» связан прежде

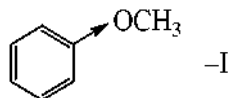
всего с бензолом, его гомологами и многочисленными производными. Ароматичность – общий признак некоторых циклических органических соединений, обладающих совокупностью особых свойств. Главной особенностью таких соединений является равномерное распределение π -электронной плотности в плоской циклической молекуле. Наличие единой замкнутой системы π -электронов в молекуле – основной признак ароматичности. Ароматические соединения подчиняются правилу Хюккеля: плоские моноциклические соединения, имеющие сопряженную систему π -электронов, могут быть ароматическими, если число этих электронов равно $4n + 2$ (где $n = 0, 1, 2, 3, 4$ и т. д., т. е. число π -электронов в молекуле может быть 2, 6, 10, 14, 18 и т. д.).

§4. Пример решения заданий

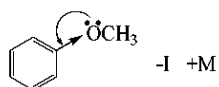
В приведенных ниже формулах органических соединений покажите графически распределение электронной плотности. Установите наличие индуктивного эффекта, определите наличие сопряжения системы и тип сопряжения. Укажите знаки эффектов. Сделайте вывод о перераспределении электронной плотности в системе.



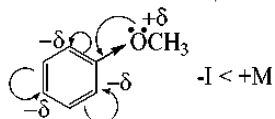
Решение. В молекуле метоксибензола (метилфенилового эфира – соединение «а») электронная плотность по σ -связи смещена в сторону атома кислорода вследствие его более высокой электроотрицательности по сравнению с атомом углерода, т.е. метоксигруппа проявляет по отношению к бензольному ядру $-I$ -эффект.



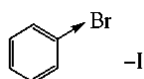
В молекуле метоксисбензола орбитали π -электронной системы бензольного ядра находятся в сопряжении с негибридной p -орбиталью атома кислорода: π - p -сопряжение. Сопряженная система образована 7-ю орбиталями (6-ю орбиталями атомов углерода и 1-й орбиталью атома кислорода), на которых находятся 8 электронов (6 электронов бензольного ядра и пара электронов атома кислорода). Равномерное распределение (делокализация) электронной плотности в сопряженной системе приводит к ее смещению с p -орбитали атома кислорода на орбитали бензольного ядра, т.е. метоксигруппа проявляет $+M$ -эффект.



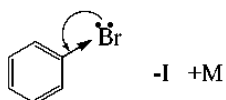
На смещение электронной плотности в молекуле метоксибензола оказывает более значительное влияние ее перераспределение в сопряженной системе, по сравнению со смещением электронов по σ -связи (для большинства систем влияние мезомерного эффекта выше, чем индукционного: $-I < +M$). Вследствие этого можно сделать вывод, что электронная плотность в молекуле метоксибензола смещена в бензольное ядро.



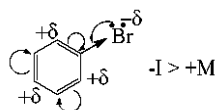
В молекуле бромбензола (соединение «б») электронная плотность по σ -связи смещена в сторону атома брома вследствие его более высокой электроотрицательности по сравнению с атомом углерода, т.е. атом брома по отношению к бензольному ядру проявляет $-I$ -эффект.



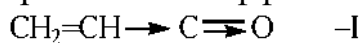
В молекуле бромбензола орбитали π -электронной системы бензольного ядра находятся в сопряжении с негибридной p -орбиталью атома брома: π - p -сопряжение. Сопряженная система образована 7-ю орбиталями (6-ю орбиталями атомов углерода и 1-й орбиталью атома брома), на которых находятся 8 электронов (6 электронов бензольного ядра и пара электронов атома брома). Равномерное распределение (делокализация) электронной плотности в сопряженной системе приводит к ее смещению с p -орбитали атома брома на орбитали бензольного ядра, т.е. атом брома проявляет $+M$ -эффект.



На смещение электронной плотности в молекуле бромбензола оказывает более значительное влияние смещение электронов по σ -связи, чем ее перераспределение в сопряженной системе (у галогенов вследствие очень малой подвижности неподделенной электронной пары влияние индуктивного эффекта выше, чем мезомерного: $+M < -I$). Вследствие этого можно сделать вывод, что электронная плотность в молекуле бромбензола смещена к атому брома.

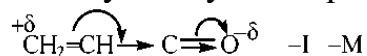


В молекуле акрилового альдегида (соединение «в») электронная плотность по σ -связи смещена в сторону карбонильной группы вследствие высокой электроотрицательности карбонильного атома кислорода, т.е. карбонильная группа проявляет $-I$ -эффект.

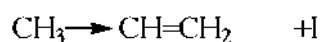


В молекуле акрилового альдегида орбитали π -электронной системы винила находятся в сопряжении с орбиталями π -электронной системы карбонильной

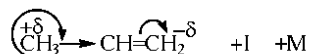
группы: π - π -сопряжение. Сопряженная система образована 4-мя орбиталями (2-мя орбиталями атомов углерода винила, 1-й орбиталью атома углерода и 1-й орбиталью атома кислорода карбонильной группы), на которых находятся 4 электрона (2 электрона π -системы винила и 2 электрона π -системы карбонильной группы). Равномерное распределение (делокализация) электронной плотности в сопряженной системе приводит к ее смещению от винильной группы к карбонильной вследствие высокой электроотрицательности карбонильного атома кислорода, т.е. карбонильная группа проявляет $-M$ -эффект. Так как в молекуле смещение электронной плотности по σ -связи и по сопряженной системе идет в одном направлении, то можно сделать вывод, что электронная плотность в молекуле акрилового альдегида смещена к карбонильной группе (к карбонильному атому кислорода).



В молекуле пропилена (пропена – соединение «г») электронная плотность по σ -связи смещена в сторону sp^2 -гибридного атома углерода винильной группы вследствие его более высокой электроотрицательности по сравнению с sp^3 -гибридным атомом углерода, т.е. метил проявляет $+I$ -эффект по отношению к винилу.

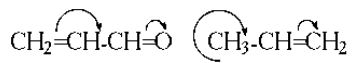
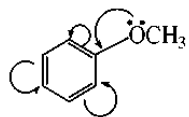


В молекуле пропилена имеет место взаимодействие орбиталей π -электронной системы винила с орбиталью, образующей σ -связь (C-H-связь): сверхсопряжение или π - σ -сопряжение. Сопряженная система образована 4-мя орбиталями (2-мя орбиталями атомов углерода винила, 1-й орбиталью атома углерода и 1-й орбиталью атома водорода метила), на которых находятся 4 электрона (2 электрона π -системы винила и 2 электрона σ -связи углерод-водород метила). Равномерное распределение (делокализация) электронной плотности в сопряженной системе приводит к ее смещению от метильной группы к винильной вследствие более высокой электроотрицательности sp^2 -гибридного атома углерода, т.е. метильная группа проявляет $+M$ -эффект. Так как смещение электронной плотности как по сопряженной системе, так и по σ -связи в молекуле идет в одном направлении, то можно сделать вывод, что электронная плотность в молекуле пропилена смещена к винильной группе.

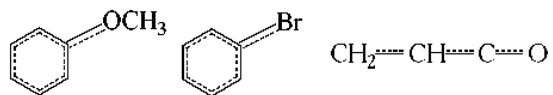


Мезомерный эффект графически можно изображать тремя способами:

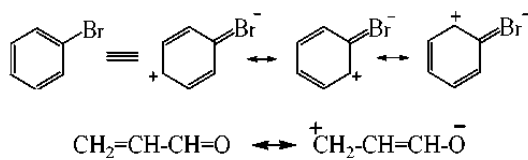
1) с помощью изогнутых стрелок (представлено выше в примере)



2) с помощью мезоформул



3) с помощью граничных (резонансных) структур



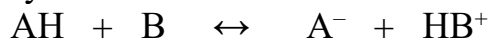
§5. Теории кислот и оснований в органической химии

Существуют два общепринятых способа определения понятий кислота и основание – определения Бренстеда и Льюиса.

Датский физикохимик, член Датского королевского общества наук. **Бренстед** сформулировал (1929) основные положения «общей», или «расширенной», теории кислот и оснований, согласно которой: а) кислота является донором, а основание – акцептором протона; б) кислоты и основания существуют только как сопряженные пары; в) протон не существует в растворе в свободном виде, в воде он образует ион

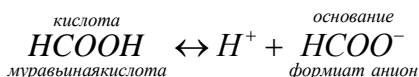
Любое вещество может рассматриваться как потенциальная кислота, с отщеплением протона превращающаяся в сопряженное данной кислоте основание.

Точно так же любое вещество может рассматриваться и как основание, после присоединения протона превращающееся в сопряженную данному основанию кислоту:

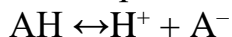


кислота основание основание кислота

Кислота AH и основание A⁻, так же как и HB⁺ и B, являются сопряженными кислотно-основными парами.



Для диссоциации слабых электролитов в разбавленных водных растворах мерой кислотности является положение равновесия в реакции:



Константа равновесия (диссоциации) для этой реакции:

$$K_a = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[AH]}$$

Эта величина, как правило, много меньше единицы (даже для CH₃COOH K_a = 1,76 · 10⁻⁵ = 10^{-4,7}). Для большего удобства вводят понятие величины pK_a:

$$pK_a = -\lg K_a$$

Чем меньше pK_a, тем больше кислотность соединения по Бренстеду. Например: у метана pK_a = 40, у метанола 16, у воды 14, у фенола 9,8, у уксусной кислоты 4,7, у соляной кислоты меньше 1.

Основность соединений оценивают по величине pK_a сопряженных с ними кислот. Чем больше pK_a, сопряженной кислоты, тем больше основность.

Например: Для метиламина CH₃NH₂, оценивают pK_a сопряженной с ним кислоты:



Для оценки основности иногда используют и величину pK_b:

$$pK_b = pK_{\text{ион}} - pK_a, \text{ где } pK_{\text{ион}} = 14$$

Например: для уксусной кислоты $pK_a = 4,7$, значит $pK_b = 14 - 4,7 = 9,3$ (основность сопряженного основания, т.е. ацетат-иона).

Если изменяется атом, по связи которого с атомом водорода происходит ионизация, то чем больше прочность этой связи, тем меньше должна быть константа диссоциации. Такое соответствие действительно имеет место при сопоставлении кислот HX с атомами X , относящимися к элементам одной и той же группы (таблица 2.7).

Таблица 2.7

pK _a некоторых соединений				
Связь	O–H	S–H	N–H	P–H
E _{св,кДж/моль}	459,8	365,7	349,9	263,3
pK _a	16(H ₂ O)	7 (H ₂ S)	35 (NH ₃)	27(PH ₃)

При сравнении же pK_a , соединений HX , имеющих атомы X , которые относятся к элементам разных групп, но одного и того же периода, видно, что такое рассмотрение является упрощенным, так как природа атома X имеет существенное значение. Элементы одного периода имеют тем большее сродство к электрону, чем больше аффективный заряд ядра, и этот фактор является определяющим. В результате H_2O и H_2S – более сильные кислоты, чем NH_3 и PH_3 соответственно, хотя энергии разрыва связей в первых соединениях больше, чем в последних.

Для определения влияния заместителей на константы диссоциации органических кислот берут серию кислот, в которых остается неизменным скелет молекулы и меняется лишь заместитель. Обычно оценивается влияние заместителей на изменение K_a замещенных кислот по сравнению с K_a незамещенной кислоты (водные растворы, 25°C).

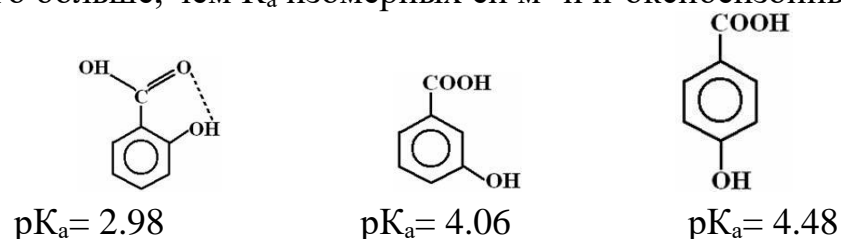
При рассмотрении влияния заместителей можно вначале, не учитывая участия растворителя, проанализировать влияние заместителей на K_a соответственно замещенной кислоты в газовой фазе и, используя представления об электронных эффектах заместителей и о механизме передачи этих эффектов к реакционному центру, представить себе внутреннюю для данной молекулы причину изменения K_a , при смене заместителей.

Рассмотрим влияние заместителей на изменение K_a , в серии замещенных уксусных кислот. Большие константы ионизации хлор- и бромуксусной кислот по сравнению с фторуксусной объясняются тем, что в газовой фазе (в отсутствие растворителя) стабилизация аниона осуществляется внутримолекулярно и, чем больше поляризуемость примыкающего к анионному центру остатка ($Br > Cl > F$), тем стабильнее анион.

Сильное влияние на константы диссоциации может оказывать заместитель, если он способен к непосредственному взаимодействию с карбоксильной группой с образованием псевдоциклических соединений. Одним из таких хорошо

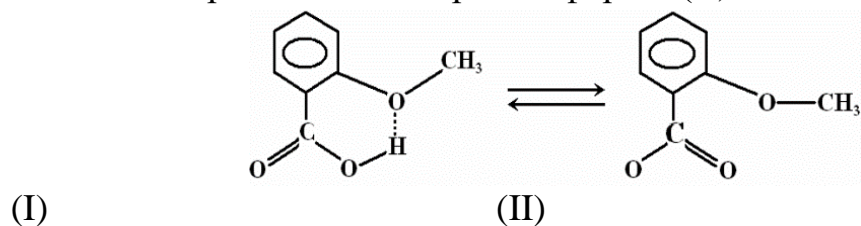
изученных взаимодействий является образование водородной связи. Последняя может образовываться в зависимости от природы заместителя либо при участии кислородного атома карбоксильной группы, либо за счет водородного атома той же группы. Первое взаимодействие приводит к увеличению K_a , второе – к уменьшению K_a , по сравнению с соединением, не имеющим заместителя.

Например: Вследствие образования водородной связи K_a салициловой кислоты много больше, чем K_a изомерных ей м- и п-оксибензойных кислот:

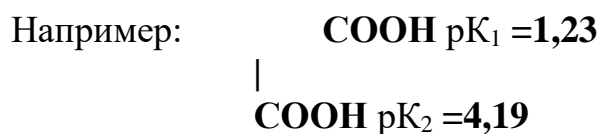


Увеличение константы диссоциации обуславливается большей энергией образования водородной связи в анионе салициловой кислоты, чем в недиссоциировавшей молекуле. Таким образом, водородная связь больше стабилизирует конечное состояние, чем исходное.

Если образование внутримолекулярной водородной связи происходит при участии водорода карбоксильной группы, как это имеет место в о-метоксибензойной кислоте (I), то, наоборот, стабилизируется исходное состояние и вследствие этого константа диссоциации уменьшается ($pK_a = 4,02$); при этом возможно, что наблюдаемое значение pK_a , в основном обусловлено существованием в равновесии открытой формы (II):



Если в молекуле имеется две карбоксильные группы, то кислота характеризуется двумя константами диссоциации K_1 и K_2 . K_1 т.е. константа диссоциации молекулы всегда больше, чем константа диссоциации образовавшегося иона.



Кроме электронного влияния, передаваемого в основном по линии ковалентных связей, заместитель может оказывать влияние на константы ионизации органических кислот при введении объемистых заместителей, особенно на близком расстоянии от карбоксильной группы, так как заместители будут создавать препятствия для сольватации как кислоты, так и в большей

степени соответствующего аниона. Это должно дестабилизировать конечное состояние больше, чем исходное. В результате это приводит к снижению константы диссоциации, что и наблюдается в алифатическом ряду при увеличении разветвления цепи.

Спирты диссоциированы в водных растворах значительно меньше, чем кислоты, что связано с меньшей делокализацией отрицательного заряда.

Фенолы диссоциированы на ионы в водном растворе в значительно меньшей степени, но влияние заместителей проявляется сильнее, особенно когда последние являются электроноакцепторами и характеризуются большим –M-эффектом.

Многие соединения с этих позиций являются амфотерными.

Кислотность и основность по Бренстеду является частным случаем более широкого представления о кислотах и основаниях, данного **Льюисом**.

В отличие от Бренстеда, положившего в основу характеристики кислотно-основных взаимодействий перенос протона от кислоты к основанию, Льюис предложил оценивать кислотные и основные свойства органических соединений по способности принимать или предоставлять электронную пару с последующим образованием ковалентной связи.

Атом, принимающий электронную пару, является акцептором, электронов и соединение, имеющее такой атом, функционирует как кислота.

Атом, предоставляющий неподеленную электронную пару, является донором электронов и соединение, имеющее такой атом, является основанием.

Более общая формулировка Льюиса позволяет рассматривать большое число органических реакций, в которых участвуют кислоты Льюиса – электрофильные реагенты или основания Льюиса – нуклеофильные реагенты с единой позиции кислотно-основных взаимодействий.

В результате взаимодействия кислоты и основания Льюиса на атоме-акцепторе электронов возникает отрицательный заряд, а на атоме-доноре электронов положительный заряд, и образуется либо соединение, содержащее координационную связь, либо комплексы, называемые, в соответствии с механизмом их образования, электронодонорно-акцепторными или просто донорно-акцепторными.

Кислотами Льюиса являются частицы, содержащие низкие по энергии вакантные орбитали (H^+ , BF_3 , $AlCl_3$ катионы и галогениды переходных металлов Ag^+ , $SnCl_4$), а также соединения, содержащие π -связи, сопряженные с заместителями с большим –M-эффектом.

Основаниями Льюиса являются соединения, содержащие атомы с неподеленными электронными парами или π -связи (в том числе ароматические и гетероциклические соединения), донорная способность которых увеличена заместителями, проявляющими +M-эффект.

Кислоты Льюиса (AlBr_3 , ZnCl_2 , BF_3) реагируют с основаниями Льюиса (Br^- , Cl^- , R_2O).

Льюисовские кислотность и основность органических соединений могут быть оценены лишь относительно – путем определения энергии взаимодействия различных соединений с одним и тем же стандартным соединением, являющимся соответственно основанием или кислотой Льюиса. Все остальные факторы (в частности, растворитель, температура) должны быть одинаковыми.

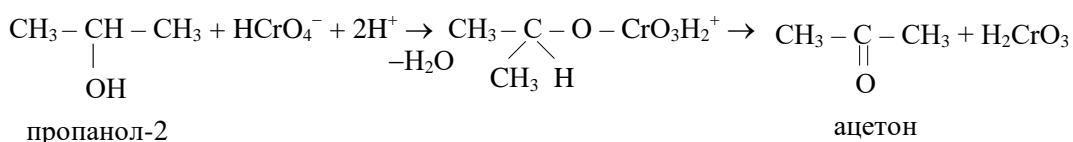
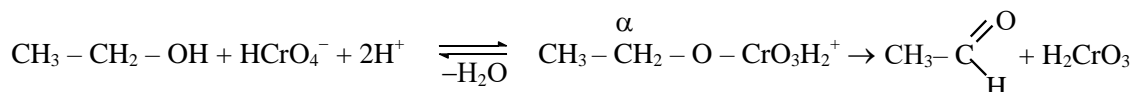
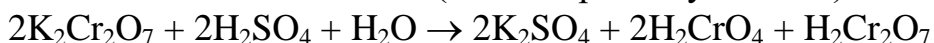
Ряд относительности кислот и оснований Льюиса не носит столь универсального характера, как для кислот и оснований Бренстеда. Относительная основность оснований Льюиса может существенно зависеть от того, какая кислота принята за стандарт.

Следует заметить, что кислотность и основность сильно зависят от растворителя. Обычно в растворителе, кислотность которого выше кислотности воды, сила кислот уменьшается, а сила оснований возрастает. В растворителе с более высокой по сравнению с водой основностью сила кислот возрастает, а сила оснований уменьшается.

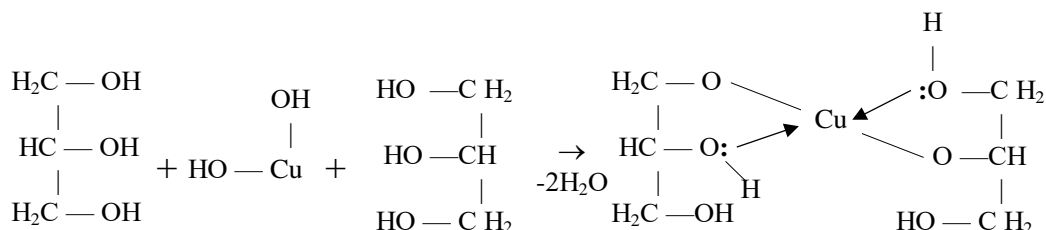
§6. Химические свойства органических кислот и оснований (реакционная способность и качественные реакции)

Химические реакции, характерные для гидроксилсодержащих соединений. Гидроксилсодержащие соединения имеют в своем составе одну или несколько гидроксильных групп; к ним относятся одно- и многоатомные спирты, фенолы и др.

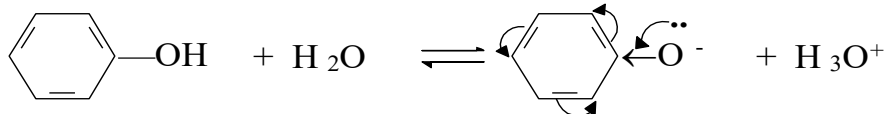
а) Окисление спиртов осуществляется в достаточно жестких условиях (t° , кислая среда): первичные спирты окисляются до альдегидов, вторичные — до кетонов, третичные — не окисляются (в стандартных условиях)



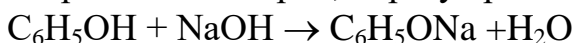
б) Качественная реакция на многоатомные спирты (глицерин) связана с тем, что в растворе многоатомного спирта диссоциирует, как правило, одна гидроксильная группа, а остальные недиссоциированные гидроксильные группы увеличивают стабильность аниона многоатомного спирта. В связи с этим атом водорода в -ОН-кислотном центре многоатомного спирта способен замещаться на атом меди при взаимодействии с гидроксидом меди (II), давая растворимый окрашенный комплекс.



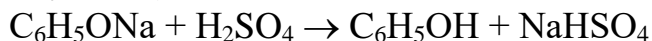
в) Кислотность фенолов значительно выше, чем у спиртов, т. к. стабильность аниона значительно повышается за счет делокализации отрицательного заряда по системе сопряженных связей ароматического ядра.



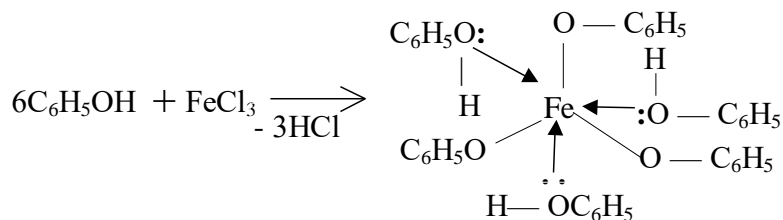
Фенол, являясь более сильной кислотой, чем алифатические спирты (этанол, в частности), но слабее минеральных кислот, способен реагировать с гидроксидом натрия, образуя растворимый в воде фенолят натрия.



Но при добавлении разбавленной H_2SO_4 вновь выделяется фенол (образуется эмульсия).



г) Качественная реакция на фенол — качественная реакция на гидроксил, связанный с ненасыщенным атомом углерода обусловлена тем, что водород в ОН-кислотном центре фенола способен замещаться на атом железа, так как фенолы — более сильные кислоты, чем спирты. Соответствующий феноксид — анион стабилизируется за счет $p-\pi-\pi-\pi$ -сопряжения. При образовании фенолята железа d -орбитали иона Fe^{3+} вступают в сопряжение с системой сопряжения в феноксид-анионе, что приводит к удлинению системы сопряжения, в результате соединение становится окрашенным, т. к. поглощает свет в видимой области

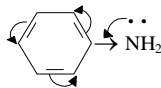


Химические реакции аминопроизводных алифатического и ароматического рядов.

Алифатические радикалы, обладая положительным индуктивным эффектом $+I$, увеличивают электронную плотность на атоме азота и, соответственно, способность аминогруппы связывать протон (H^+), поэтому алифатические амины более сильные основания, чем аммиак NH_3 .



В ароматических аминах, в анилине, в частности, неподеленная электронная пара атома азота находится в сопряжении с π -электронной системой ароматического ядра, она менее доступна для образования связи с протоном, поэтому анилин — более слабое основание, чем аммиак и, тем более, чем алифатический амин — метиламин.



§7. Задания для самостоятельной работы

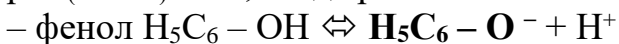
1. Можно ли метан рассматривать как кислоту? Ответ обосновать.

Ответ: НЕТ, т.к. молекула неполярна

2. Изобразите сопряженное основание (**выделено**) для следующих веществ:



$\text{pK}_{\text{a}}(\text{метанол}) = 16$, тогда $\text{pK}_{\text{b}}(\text{сопр основ}) =$



$\text{pK}_{\text{a}}(\text{фенол}) = 9,8$, тогда $\text{pK}_{\text{b}}(\text{сопр основ}) = 14 - 9,8 = 4,2$



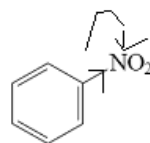
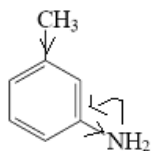
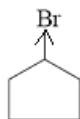
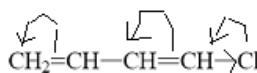
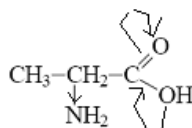
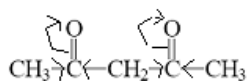
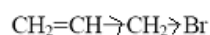
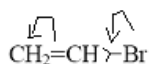
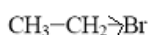
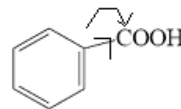
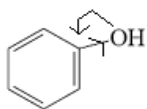
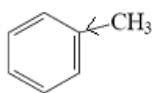
$\text{pK}_{\text{b}}(\text{анилин}) = 9,4$

Оцените основность этих соединений по величине pK_{b} .

3. Приведите примеры веществ, которые можно назвать кислотами Бренстеду и основаниями по Льюису.

4. С каким эффектом связано различие в константах диссоциации у фенола и п-нитрофенола? $\pi\pi$ -сопряжение между нитро-группой и ароматической системой

5. В приведенных ниже формулах органических соединений покажите графически распределение электронной плотности. Установите наличие индуктивного эффекта, определите наличие сопряжения системы и тип сопряжения. Укажите знаки эффектов. Сделайте вывод о перераспределении электронной плотности в системе.



ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ №4.

Тема: Теория органических реакций. механизмы органических реакций.

Учебно-целевые задачи: Ознакомиться с классификацией органических молекул в органических молекулах, типами частиц. Изучить механизмы органических реакций.

Перечень практических навыков.

- ✓ самостоятельно работать со справочной и учебной литературой, превращать прочитанное в средство для решения типовых задач;
- ✓ активно использовать номенклатурные правила по органической и неорганической химии и номенклатуру органических и неорганических соединений;
- ✓ на основании периодического закона и строения электронных оболочек атомов прогнозировать свойства и взаимодействие химических элементов и их соединений, применяемых в фармации, и решать соответствующие этим превращениям количественные задачи;
- ✓ проводить простой учебно-исследовательский эксперимент на основе овладения основными приемами техники работ в лаборатории, выполнять расчеты, оформлять результаты, формулировать выводы
- ✓ методикой планирования и проведения эксперимента, включающего синтез и способы идентификации полученных веществ,

Основные вопросы, предлагаемые для обсуждения.

1. Классификация органических реакции.
2. Понятие о карбокатионе, свободном радикале, промежуточном комплексе.
3. Механизм реакций нуклеофильного замещения S_{N1} и S_{N2} .
4. Реакции нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода в ряду спиртов и галогеналкилов.
5. Механизм реакций электрофильного замещения на примере ароматических соединений (галогенирование, сульфирование, нитрование, алкилирование, ацилирование).
6. Механизм электрофильного присоединения на примере реакций галогенирования, гидрогалогенирования и гидратации алкенов (правило Марковникова).
7. Реакции нуклеофильного присоединения и влияние заместителей на их протекание.
8. Реакции элиминирования (отщепления) на примере дегидратации, дегидрогалогенирования и их конкурентность реакциям нуклеофильного присоединения.

§ 1 Классификация органических реакций

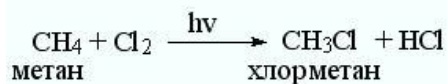
Все химические реакции сопровождаются разрывом одних связей и возникновением других. Органические реакции подчиняются, в принципе, тем

же законам, что и реакции неорганических веществ, но имеют свои особенности. Так в отличие от последних, в которых обычно участвуют ионы, в органических реакциях чаще всего принимают участие молекулы. Такие реакции протекают гораздо медленнее и для их ускорения часто используют катализаторы или создают соответствующие условия (повышают температуру или давление). При этом выход конечного продукта обычно невысок (50-80%), но и это удовлетворяет химиков-органиков, так как в процессе его получения идет не одна реакция, а несколько, которые называют побочными. Поэтому органическую реакцию записывают не в виде химического уравнения (с приведением стехиометрических соотношений реагирующих веществ), а ее схему, которая показывает только исходные вещества и основной продукт реакции, а также условия проведения реакции. В этом случае вместо знака равенства (=) используют стрелку (\rightarrow), указывающую направление превращения веществ. Часто запись уравнения реакции изображают в сокращенном виде: над стрелкой указывают условия проведения реакции, а под стрелкой – побочные вещества, которые выделяются в реакции (со знаком минус).

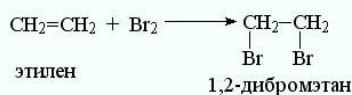
Все органические реакции классифицируют:

По характеру химических превращений органические реакции делят на следующие типы.

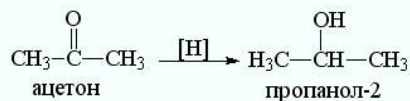
Реакция замещения. Один атом (или группа атомов) замещается на другой атом (или группу атомов) с образованием новой молекулы:



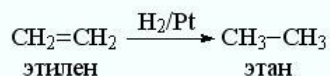
Реакция присоединения. В этом случае из двух (или нескольких) молекул образуется одно новое вещество:



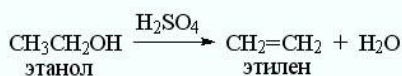
К реакции присоединения можно отнести реакцию восстановления (действие восстанавливающего реагента обозначают символом [H]):



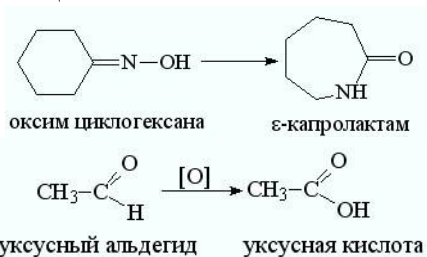
Реакция восстановления противоположна реакции окисления. Частным случаем реакции восстановления является гидрирование:



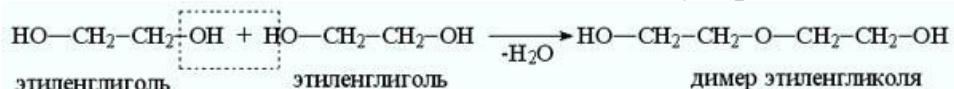
Реакция отщепления. В результате этой реакции образуется новое вещество, содержащее кратную связь:



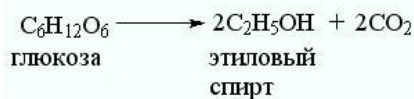
Перегруппировка. Такие реакции приводят к внутримолекулярным перемещениям атомов или групп атомов без изменения молекулярной формулы веществ, участвующих в реакциях:



Реакции конденсации и поликонденсации являются также частным случаем реакции присоединения. В результате соединения нескольких молекул друг с другом, сопровождающегося выделением простых веществ (H_2O , NH_3 и др.), образуется сложное вещество с более высокой молекулярной массой:



Реакция разложения (расщепления) приводит к образованию новых веществ более простого строения:

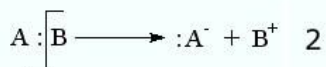
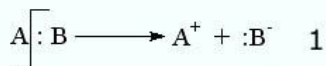


1. По механизмам их протекания и характеру реагента, действующего на молекулу.

Под **механизмом** химической реакции понимают путь, который приводит к разрыву старой связи и образованию новой. Разрыв ковалентной связи может протекать по двум механизмам: гетеролитическому (ионному) и гомолитическому (радикальному).

1. Гетеролитический (ионный) механизм.

Молекула А:В, состоящая из атомов А и В, под действием реагента С способна разрываться по двум направлениям (1) и (2) с образованием ионов:



При этом механизме электронная пара, связывающая атомы А и В, не разъединяется, а полностью переходит к одному из атомов (А или В).

В зависимости от характера реагента С (C^+ или :C^-) и пути гетеролитического разрыва связи в молекуле А:В образуются различные продукты (молекулы и ионы):



(S_E)



(S_N)

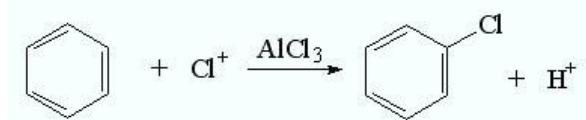


S – от лат. substitutio – замещение, N – nucleophilic (нуклеофильный), E – electrophilic (электрофильный). Реагент E⁺ не располагает электронной парой для вновь образующейся связи, а использует ту пару, которая принадлежала реагирующей молекуле A:B. Такой реагент называется электрофильным ("имеющим сродство к электрону") или электроноакцепторным.

К таким реагентам относятся катионы H⁺, Cl⁺, NO₂⁺, SO₃H⁺, R⁺, R⁺C=O и молекулы со свободными орбиталями (AlCl₃, ZnCl₂ и др.).

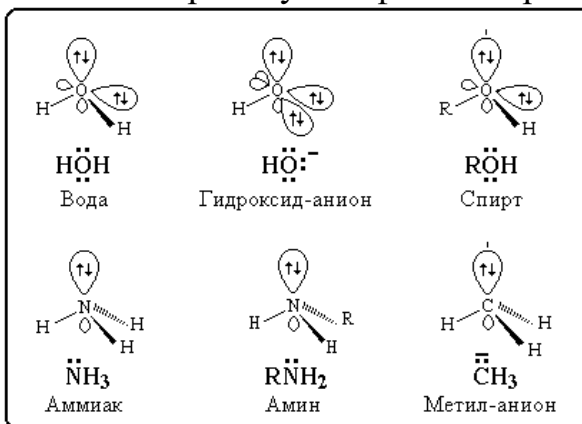
Реакции, идущие с участием таких реагентов, называются электрофильными реакциями (замещения, присоединения). При этом субстрат (реагирующая молекула) проявляет электронодонорные свойства.

Пример электрофильного замещения (S_E):



Другой реагент (:Nu⁻) располагает электронной парой для образования новой связи. Он называется нуклеофильным ("имеющим сродство к ядру") или электронодонорным. К таким реагентам относятся анионы или молекулы, содержащие атомы с неподеленными электронными парами: HO⁻, RO⁻, Cl⁻, RCOO⁻, CN⁻, R⁻, -NH₂, H₂O:, :NH₃, C₂H₅OH (рисунок 3.1).

Строение некоторых нуклеофильных реагентов



Реакции, протекающие с участием таких реагентов, называются нуклеофильными реакциями (замещения, присоединения или отщепления). При этом реагирующая молекула проявляет электрофильные свойства. Пример

нуклеофильного замещения (S_N): $\text{R}-\text{Cl} + \text{OH}^- \longrightarrow \text{R}-\text{OH} + \text{Cl}^-$

2. Гомолитический (радикальный) механизм.

Эти реакции идут в том случае, если атакующий реагент $\text{C}\cdot$ – свободный радикал (частица с неподделенным электроном):



§ 2 Радикальное замещение

В молекулах алканов связи $\text{C}-\text{H}$ пространственно более доступны для атаки другими частицами, чем менее прочные связи $\text{C}-\text{C}$. В определенных условиях происходит разрыв именно $\text{C}-\text{H}$ -связей и осуществляется замена атомов водорода на другие атомы или группы атомов.

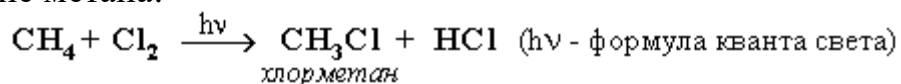
Галогенирование алканов – реакция замещения одного или более атомов водорода в молекуле алкана на галоген. Продукты реакции называют галогеналканами или галогенопроизводными алканов.

Условия проведения радикальных реакций:

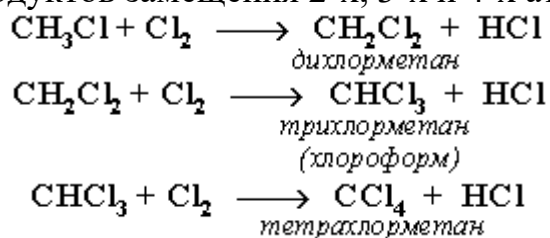
- повышенная температура (часто реакцию проводят в газовой фазе),
- действие света или радиоактивного излучения,
- присутствие соединений – источников свободных радикалов (инициаторов), неполярные растворители.

Время "жизни" свободных радикалов меньше, чем органических ионов. Например, радикал метил $\bullet\text{CH}_3$ в свободном виде может существовать только 0,003 с. Но именно такие радикалы имеют наибольшее значение в органической химии. С их участием протекают многочисленные реакции – галогенирование, нитрование, сульфохлорирование, а также процессы горения, пиролиза, взрыва, полимеризации, деструкции и др. Эти реакции получили название цепных (радикальных). Их открытие было одним из выдающихся событий в химии. Огромный вклад в изучение цепных реакций и создание их теории сделали академик Н. Н. Семенов и английский ученый С. Хиншелвуд. Они были удостоены за это высшей научной награды – Нобелевской премии.

Хлорирование метана:



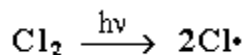
При достаточном количестве хлора реакция продолжается дальше и приводит к образованию смеси продуктов замещения 2-х, 3-х и 4-х атомов водорода:



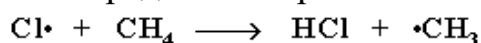
Реакция галогенирования алканов протекает по радикальному цепному механизму, т.е. как цепь последовательных превращений с участием свободно-радикальных частиц.

Механизм радикального замещения (символ S_R) на примере монохлорирования метана

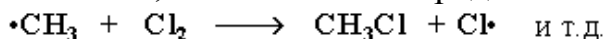
Стадия 1 – зарождение цепи – появление в зоне реакции свободных радикалов. Под действием световой энергии гомолитически разрушается связь в молекуле $\text{Cl}:\text{Cl}$ на два атома хлора с неспаренными электронами (свободные радикалы) $\bullet\text{Cl}$:



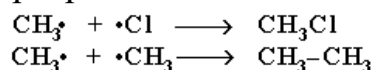
Стадия 2 – рост (развитие) цепи. Свободные радикалы, взаимодействуя с молекулами, порождают новые радикалы и развивают цепь превращений:



(Реакция $\text{Cl}\bullet + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{H}\bullet$ не идет, т.к. энергия атомарного водорода $\text{H}\bullet$ значительно выше, чем метильного радикала $\bullet\text{CH}_3$).



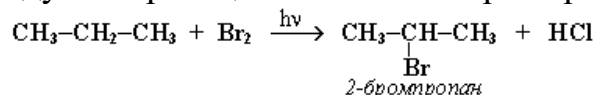
Стадия 3 – обрыв цепи. Радикалы, соединяясь друг с другом, образуют молекулы и обрывают цепь превращений:



При хлорировании или бромировании алкана с вторичными или третичными атомами углерода легче всего идет замещение водорода у третичного атома, труднее у вторичного и еще труднее у первичного.



Это объясняется большей устойчивостью третичных и вторичных углеводородных радикалов по сравнению с первичными вследствие делокализации неспаренного электрона. Поэтому, например, при бромировании пропана основным продуктом реакции является 2-бромпропан:

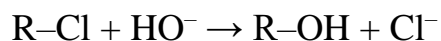


§ 3 Нуклеофильное замещение и элиминирование

Такие реакции характерны для соединений с полярными связями (C–O, C–N, C–Cl) и связями с высокой поляризуемостью (C=C, C=O и т.п.), благодаря их склонности к гетеролитическому разрыву.

Нуклеофильное замещение S_N1 и S_N2 реакции

Основополагающий вклад в изучение реакций замещения у sp³-гибридизованного атома углерода внес Ингольд. Классическим примером реакции нуклеофильного замещения является превращение алкилгалогенида в спирт:



При изучении кинетики реакций такого типа было установлено, что они могут протекать по двум механизмам (мономолекулярное и бимолекулярное замещение), которым отвечают кинетические зависимости:

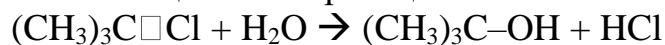
$$V_1 = k'[R-Hal] \quad (S_N1)$$

$$V_2 = k[R-Hal][HO^-] \quad (S_N2)$$

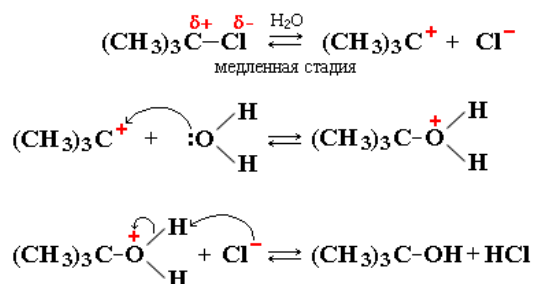
Обозначение реакций (S_N1) и (S_N2) было также предложено Ингольдом и расшифровывается, соответственно, как нуклеофильное замещение мономолекулярное и бимолекулярное (от англ. Substitution nucleophilic).

Пример реакции S_N1 – гидролиз 2-метил-2-хлорпропана (триметилхлорметана, трет-бутилхлорида)

Общая схема реакции:



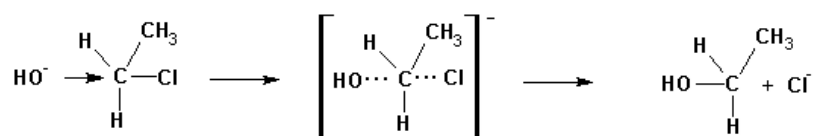
Стадии процесса:



Органические катионы и анионы – неустойчивые промежуточные частицы. В отличие от неорганических ионов, постоянно присутствующих в водных растворах и расплавах, они возникают только в момент реакции и сразу же вступают в дальнейшие превращения.

Предполагается, что реакция S_N2 протекает по следующей схеме 3.1:

Схема 3.1



Если в исходном соединении существовала какая-нибудь оптическая конфигурация (D-, L-), то в результате реакции происходит ее обращение (L-, D-).

В реакции этого типа преимущественно вступают пространственно незатрудненные первичные алкилгалогениды, при отщеплении уходящей группы от которых не образуется стабилизированного карбокатиона.

Условия ионных реакций:

- невысокая температура;
- полярные растворители, способные к сольватации образующихся ионов.

Действие света или радиоактивного излучения не влияет на скорость ионных реакций (таблица 3.1).

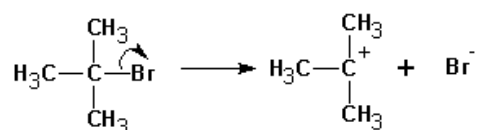
Таблица 3.1 Влияние различных факторов на реакции нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода

Факторы	S _N 1	S _N 2
Строение субстрата	Реакционная способность <u>падает</u> в ряду: Бензильный, аллильный > третичный > вторичный > первичный	Реакционная способность <u>растет</u> в ряду: Бензильный, аллильный < третичный < вторичный < первичный
Вступающая группа	Практически нет влияния	Чем больше нуклеофильность, тем вероятнее протекание реакции
Уходящая группа	Чем ниже энергия связи, тем легче протекает реакция	Замещение затрудняется с увеличением нуклеофильности (основности) уходящей группы
Стерические факторы	Увеличение числа алкильных заместителей и электронодонорных групп у нуклеофильного центра способствует протеканию реакции	Препятствуют атаке нуклеофильного центра и затрудняют реакцию
Влияние растворителя	Реакции протонные растворители способствуют полярные	Влияние растворителя сказывается значительно меньше, но реакцию затрудняют растворители, сольватирующие нуклеофил. В целом, лучше протекают с апротонными полярными растворителя.

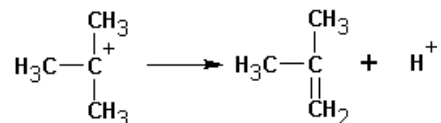
Реакции элиминирования являются конкурентно протекающими с реакциями нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода S_N1 и S_N2. Направление реакции в сторону E₁ или E₂ зависит от ряда факторов:

- структура субстрата;
- структура атакующего нуклеофила;
- основность атакующей частицы;
- природа растворителя.

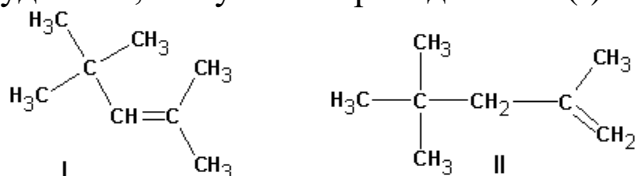
Мономолекулярное элиминирование E₁. Схема реакции совпадает со схемой мономолекулярного замещения до момента образования карбониевого катиона, т.е. отсоединения уходящей группы:



Далее протекает либо реакция замещения, либо (в зависимости от среды и атакующей частицы) отщепление протона и образование продукта элиминирования:

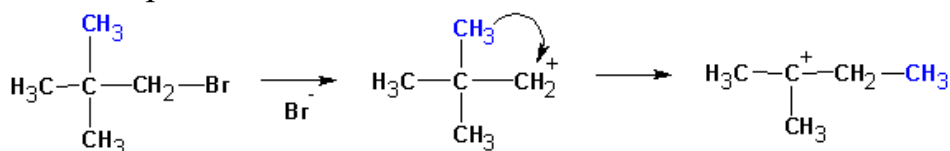


Если существует возможность образования нескольких алкенов, то преимущественно образуются наиболее замещенные алкены. Однако, такая ситуация наблюдается тогда, когда максимально замещенный алкен не имеет пространственных затруднений, как у ниже приведенного (I):

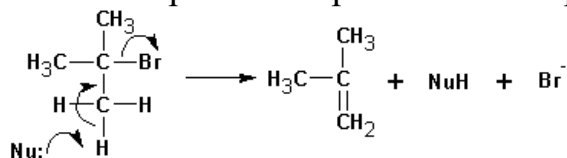


В этом случае предпочтительно образование алкена (II).

Особенностями реакций S_N1 и E_1 является тенденция к перегруппировке образовавшегося карбокатиона:



Бимолекулярное элиминирование E_2 . Механизм реакции общих этапов с реакцией S_N2 не имеет. Обычно протекает транс- элиминирование по схеме:



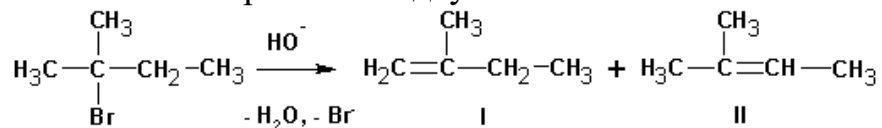
Влияние структурных факторов.

Для органических галогенидов с заданным R скорость отщепления меняется в зависимости от уходящей группы (X) в следующем порядке: $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{F}$. При фиксированном X скорость отщепления следует порядку: третичный R > вторичный R > первичный R. Пространственные препятствия оказывают на реакции E_2 очень слабое влияние по сравнению с реакциями S_N2 . Отщепление в случае третичных галогенидов происходит очень легко.

Влияние атакующей частицы.

Для проведения E_2 реакций обычно требуются сравнительно сильные основания. В ряду оснований эффективность изменяется параллельно их силе: $\text{H}_2\text{N}^- > \text{C}_2\text{H}_5\text{O}^- > \text{HO}^- > \text{CH}_3\text{COO}^-$. Соответственно, протеканию нуклеофильного замещения способствуют слабоосновные реагенты, подобные иодид- или ацетат-

ионам. Отщепление также преобладает над замещением при повышенных температурах. В случае алкилгалогенидов с различными алкильными остатками существует возможность образования двух алкенов:



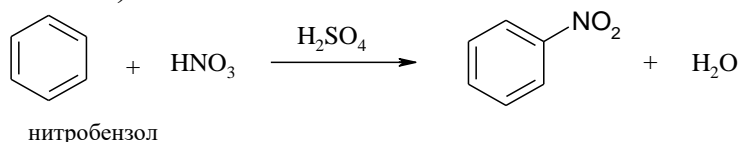
Для большинства реакций отщепления типа E₂ характерно образование наиболее замещенного алкена типа II. Однако в том случае, когда уходящая группа имеет большой объем или обладает сильными электроноакцепторными свойствами, а также если атакующее основание имеет большой объем, может оказаться более благоприятным образование наименее стабильного (наименее замещенного) алкена – **Правило Зайцева**.

§ 4 Электрофильное замещение

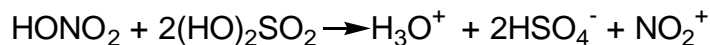
По химическим свойствам арены отличаются от предельных и непредельных углеводородов. Это объясняется особенностями строения бензольного кольца. Делокализация шести π-электронов в циклической системе понижает энергию молекулы, что обуславливает повышенную устойчивость (ароматичность) бензола и его гомологов. Поэтому арены не склонны вступать в реакции присоединения или окисления, которые ведут к нарушению ароматичности. Для них наиболее характерны реакции, идущие с сохранением ароматической системы, а именно, реакции замещения атомов водорода, связанных с циклом. Наличие областей повышенной π-электронной плотности с двух сторон плоского ароматического цикла ведет к тому, что бензольное кольцо является нуклеофилом и в связи с этим склонно подвергаться атаке электрофильным реагентом. Таким образом, для ароматических соединений наиболее типичны реакции электрофильного замещения.

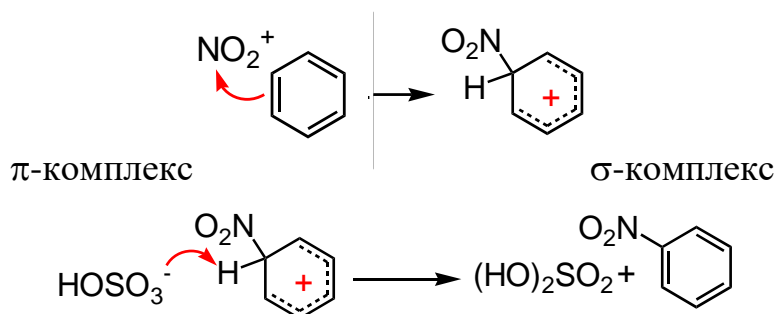
Рассмотрим механизм электрофильного замещения на примере нитрования бензола.

Бензол реагирует с нитрующей смесью (смесью концентрированных азотной и серной кислот):



Реакции замещения в кольцо протекают только через образование положительно заряженных промежуточных частиц.





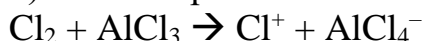
Замещаемой частицей является протон.

По такому механизму протекают реакции алкилирования, галогенирования, сульфирования, нитрования ароматических соединений и другие, различаясь лишь способом образования активной частицы реакции – электрофила E^+

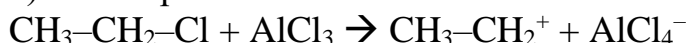
а) сульфирование:



б) галогенирование



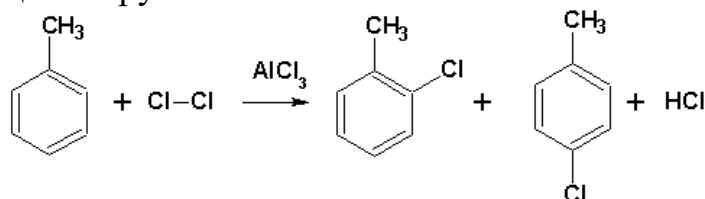
в) алкилирование:



г) ацилирование



В незамещенном кольце бензола все 6 положений равноценны для вхождения замещающей группы. Сложнее обстоит дело, если в реакцию вступают гомологи или производные бензола. В этом случае вновь входящая группа вступает в определенное место в кольце. Это место зависит от уже имеющегося (или имеющихся) в кольце заместителя (таблица 2). Например, если в кольце имеется электронодонорная группировка типа: алкил-, $-\text{OH}$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, NR_2 , $-\text{NH-COR}$, $-\text{X}$ (галоген) (заместители первого рода), то замещающая группа вступает в орто- или пара- положения относительно имеющейся группы:



Если в кольце уже имеется электроноакцепторная группировка типа: $-\text{NO}_2$, $-\text{NO}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{CX}_3$, $-\text{COOH}$, $-\text{COH}$, $-\text{COR}$, $-\text{CN}$ (заместители второго рода), то вновь вступающая группа становится в мета- положение к ним:

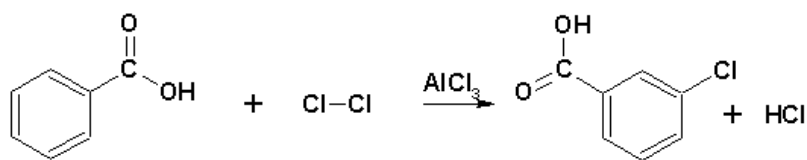
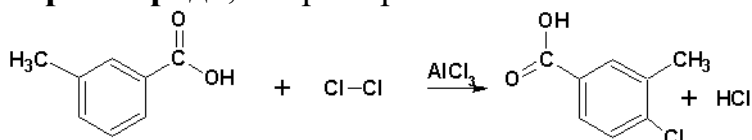


Таблица 3.2

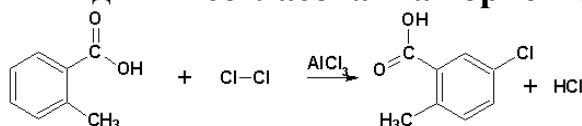
Сводная таблица заместителей и их электронных эффектов

Заместитель или группа атомов	Ориентация	Эффекты
$\text{CH}_3 > \text{CH}_3\text{-CH}_2 > (\text{CH}_3)_2\text{CH}$	о-, п- ориентация, (галогены– дезактивирующие)	+ I, +M
$(\text{CH}_3)_3\text{C}$		+ I, M=0
Атом, присоединенный к π -системе, имеет неподеленную пару электронов: X- (галоген), $-\text{O}^-$, $-\text{OH}$, $-\text{OR}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$, $-\text{SH}$, $-\text{SR}$,		- I, + M
присоединенный к π -системе атом в свою очередь связан с более электроотрицательным атомом: $-\text{N}=\text{O}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{COH}$, $-\text{C}(\text{O})-\text{R}$, $-\text{COOR}$, $-\text{CN}$, $-\text{CX}_3$, $-\text{C}=\text{N}=\text{S}$,	м-ориентация, с дезактивированием	- I, -M
sp^2 -гибридизованный углерод: $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{C}_6\text{H}_5$ (фенил)	о-, п- ориентация	I=0,+M
Атом, не имеющий р-орбиталей, но с полным положительным зарядом $-\text{NH}_3^+$, $-\text{NR}_3^+$,	м- ориентация, с дезактивированием	-I, M=0

Если в кольце имеется **два заместителя разного рода**, направляющие замещение **несогласованно**, то место вступления новой группы определяется по **заместителю первого рода**, например:

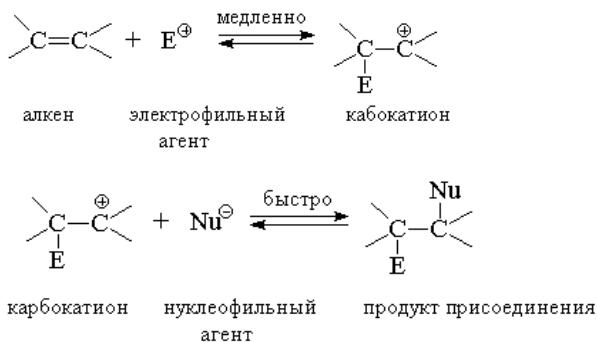


В следующем случае наблюдается **согласованная ориентация**.

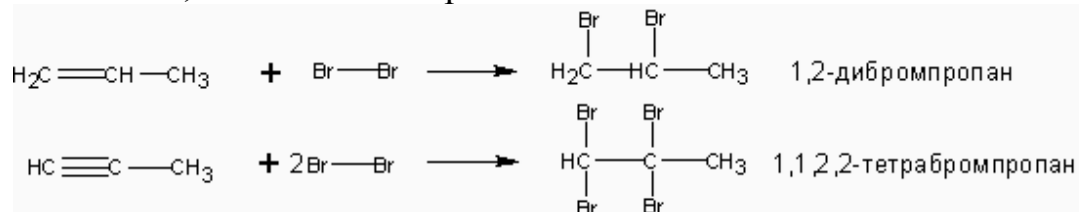


§ 5 Электрофильное присоединение

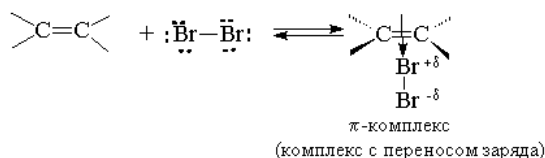
Алкены, алкадиены и алкины известны своей способностью легко реагировать с электрофильными реагентами, присоединяя их по кратным связям. В результате взаимодействия электрофильного агента E^+ с алкеном образуется карбокатион, обладающий высокой реакционной способностью. Карбокатион далее стабилизируется за счет быстрого присоединения нуклеофильного агента Nu^- :



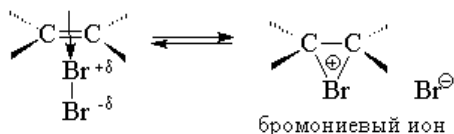
В случае, если присоединяется симметричный реагент (такой, как Br_2), затруднений в определении продуктов реакции не возникает. При избытке реагента происходит насыщение кратных связей и превращение алкенов – в дигалогеналканы, алкинов – в тетрагалогеналканы:



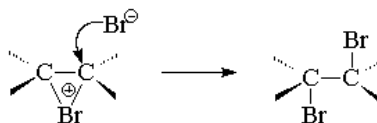
Присоединение брома и хлора к алкенам происходит по ионному, а не по радикальному механизму. Этот вывод следует из того, что скорость присоединения галогена не зависит от облучения, присутствия кислорода и других реагентов, инициирующих или ингибирующих радикальные процессы. На основании большого числа экспериментальных данных для этой реакции был предложен механизм, включающий несколько последовательных стадий. На первой стадии происходит поляризация молекулы галогена под действием электронов π -связи. Атом галогена, приобретающий некоторый дробный положительный заряд, образует с электронами π -связи нестабильный интермедиат, называемый π -комплексом или комплексом с переносом заряда. Следует отметить, что в π -комплексе галоген не образует направленной связи с каким-нибудь конкретным атомом углерода; в этом комплексе просто реализуется донорно-акцепторное взаимодействие электронной пары π -связи как донора и галогена как акцептора.



Далее π -комплекс превращается в циклический бромониевый ион. В процессе образования этого циклического катиона происходит гетеролитический разрыв связи Br-Br и пустая p -орбиталь sp^2 -гибридизованного атома углерода перекрывается с p -орбиталью "неподеленной пары" электронов атома галогена, образуя циклический ион бромония.

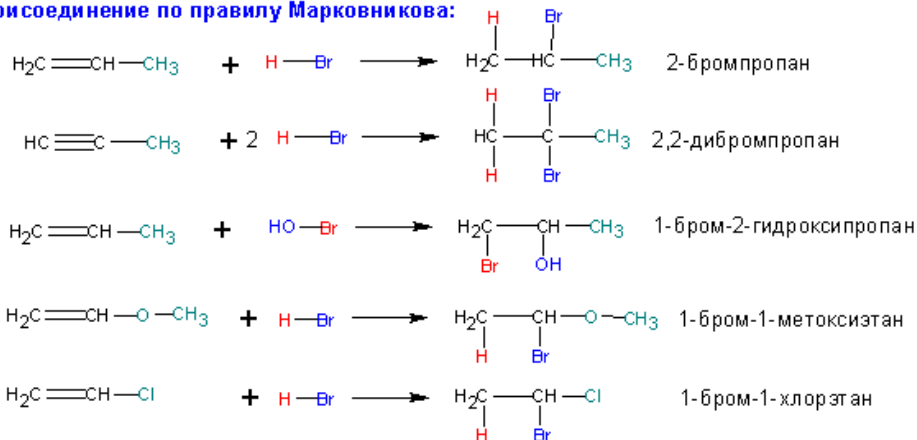


На последней, третьей стадии анион брома как нуклеофильный агент атакует один из атомов углерода бромониевого иона. Нуклеофильная атака бромид-иона приводит к раскрытию трехчленного цикла и образованию vicинального дибромида (vic-рядом). Эту стадию формально можно рассматривать как нуклеофильное замещение S_N2 у атома углерода, где уходящей группой является Br^+ .



Присоединение галогенов к двойной связи алкенов представляет собой одну из формально простых модельных реакций, на примере которой можно рассмотреть влияние основных факторов, позволяющих сделать аргументированные выводы о детальном механизме процесса. Однако, когда присоединяется несимметричный реагент (а таких подавляющее большинство) к несимметричному же алкену (или замещенному алкену), предсказать строение продукта становится сложнее. В ряде случаев присоединение происходит по правилу Марковникова:

присоединение по правилу Марковникова:



Однако, группировки, имеющие на атоме, связанном с положительно заряженным углеродом карбокатиона, неподеленную пару электронов, увеличивают стабильность катиона, и вызывают образование продуктов присоединения по правилу Марковникова. К таким группировкам относятся: $-\text{O}^-$, $-\text{OH}$, $-\text{OR}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$, $-\text{X}$ (галоген), $-\text{SH}$, $-\text{SR}$ и некоторые другие:

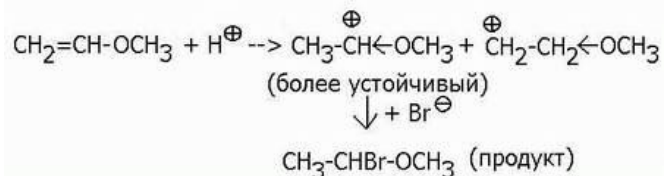
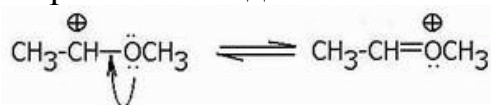


Схема компенсации положительного заряда мезомерным эффектом атома с неподеленной парой электронов выглядит так:



Несмотря на имеющийся у всех заместителей отрицательный индуктивный эффект $-\text{I}$ (вследствие большей электроотрицательности), положительный мезомерный эффект ($+\text{M}$) в данном случае играет решающую роль.

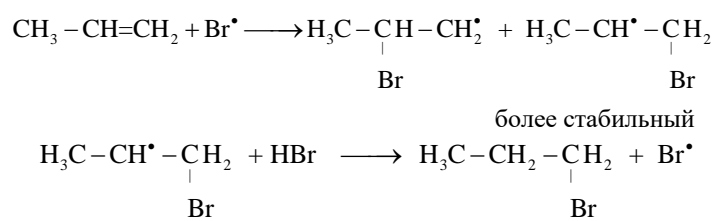
Все сказанное относится к реакциям электрофильного присоединения. Следует помнить, однако, что присоединение HBr к алкенам, в зависимости от условий, может протекать как по механизму электрофильного присоединения, так и радикальным присоединением. Состав продуктов реакции полностью определяется механизмом ее протекания.

§ 6 Радикальное присоединение к двойной связи $\text{C}=\text{C}$. Перекисный эффект

Наиболее изучено открытое Карашем в 1932 году радикальное присоединение бромистого водорода, инициируемое следами перекиси и ингибируемое гидрохиноном. Открытие механизма радикального присоединения к двойным связям положило конец противоречиям, наблюдаемым у многочисленных исследователей при присоединении бромистого водорода к несимметричным алкенам: у одних эта реакция приводила к продуктам присоединения против правила Марковникова, у других – по правилу Марковникова, у третьих получалась смесь продуктов. Всему виной оказалось то, что у разных исследователей реакции протекали в различных условиях (и, соответственно, по различным механизмам), что и приводило к неоднозначным продуктам. При проведении реакции в условиях, характерных для протекания цепных процессов (газовая фаза, в индифферентном растворителе при освещении, присутствие следов перекисей) в качестве интермедиатов образуются радикалы:



Далее протекает реакция с алкеном, причем алкен атакуется радикалом галогена:



§7. Задания для самостоятельного решения

Классифицируйте химические реакцию по направлению и по типу разрыва связи (по природе реагента).

1. а) $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-Cl} + \text{HCl};$
 б) $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{CH} + \text{NaNH}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{CNa} + \text{NH}_3;$
 в) $\text{CH}_3\text{-}\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{O} + \text{CH}_3\text{MgBr} \longrightarrow \text{CH}_3\text{-}\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\text{-OMgBr}$

2. а) $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CH}_3 + \text{HNO}_3 \xrightarrow[3\% \text{ p-p}]{130^\circ\text{C}} \text{C}_6\text{H}_5\text{-}\underset{\text{NO}_2}{\text{CH}}\text{-CH}_3 + \text{H}_2\text{O};$
 б) $\text{CH}_3\text{-}\underset{\text{CH}_3\text{OH}}{\text{CH}}\text{-CH}_2\text{-CH}_3 \xrightarrow[-\text{H}_2\text{O}]{\text{H}_2\text{SO}_4; 160^\circ\text{C}} \text{CH}_3\text{-}\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH-CH}_3;$
 в) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COCl} + \text{C}_2\text{H}_5\text{ONa} \longrightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COO-C}_2\text{H}_5 + \text{NaCl}$

3. а) $\text{CH}_3\text{-COH} + \text{CH}_3\text{MgI} \longrightarrow \text{CH}_3\text{-}\underset{\text{OMgI}}{\text{CH}}\text{-CH}_3;$
 б) $\text{CH}_3\text{-CH=CH}_2 + \text{HBr} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}_2} \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}\underset{\text{Br}}{\text{CH}}_2;$
 в) $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{CNa} + \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{Br} \longrightarrow \text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-CH}_2\text{-CH}_3 + \text{NaBr}$

4. а) $\text{CH}_3\text{-CO-Cl} + 2\text{NH}_3 \longrightarrow \text{CH}_3\text{-CO-NH}_2 + \text{NH}_4\text{Cl};$
 б) $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{NO}_2\text{BF}_4 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{-NO}_2 + \text{HBF}_4;$
 в) $\text{CH}_3\text{-}\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2 + \text{HBr} \longrightarrow \text{CH}_3\text{-}\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{Br-CH}_3$

5. а) $\text{CH}_3\text{-COH} + \text{CH}_3\text{-COH} \xrightarrow{\text{KOH}} \text{CH}_3\text{-}\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{-CH}_2\text{-COH};$
 б) $\text{C}_6\text{H}_5\text{-ONa} + \text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-Br} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{-O-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5 + \text{NaBr};$
 в) $\text{CH}_3\text{-CH=CH}_2 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{500^\circ\text{C}} \text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-Cl} + \text{HCl}$

6. а) $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CH}_3 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{C}_6\text{H}_5\text{-}\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}\text{-CH}_3 + \text{HCl};$
 б) $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_3 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CH}_2\text{-}\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}\text{-}\underset{\text{OH}}{\text{CH}}_3;$
 в) $\text{CH}_3\text{-CO-Cl} + \text{CH}_3\text{-ONa} \longrightarrow \text{CH}_3\text{-COO-CH}_3 + \text{NaCl}$

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ №5

Тема: Итоговая работа № 4

Учебно-целевые задачи: контроль знаний по пройденному материалу

Перечень практических навыков.

- ✓ самостоятельно работать со справочной и учебной литературой, превращать прочитанное в средство для решения типовых задач;
- ✓ активно использовать номенклатурные правила по органической и неорганической химии и номенклатуру органических и неорганических соединений;
- ✓ на основании периодического закона и строения электронных оболочек атомов прогнозировать свойства и взаимодействие химических элементов и их соединений, применяемых в фармации, и решать соответствующие этим превращениям количественные задачи;
- ✓ проводить простой учебно-исследовательский эксперимент на основе овладения основными приемами техники работ в лаборатории, выполнять расчеты, оформлять результаты, формулировать выводы
- ✓ методикой планирования и проведения эксперимента, включающего синтез и способы идентификации полученных веществ,

Основные вопросы, предлагаемые для обсуждения.

1. Предмет органической химии. Распространенность органических соединений и ее причины. Типы углеводородов и функциональных групп.
2. Ионные, ковалентные и донорно-акцепторные связи в органической химии. Полярность и поляризуемость.
3. Валентные состояния атома углерода. Тетраэдрическая, тригональная, линейная гибридизация.
4. Индукционный эффект.
5. Эффект сопряжения. Теории резонанса и мезомерии. Ароматичность, основные критерии (бензол, пиррол, пиридин).
6. Определение кислот и оснований.
7. Константы ионизации. Шкала pK_a .
8. Геометрия и конформации на примере этана и бутана. Проекция Ньюмена.
9. Хиральность. Хиральные атомы. Энантиомеры. Определение старшинства заместителей по системе Кана-Ингольда-Прелога.
10. Геометрическая изомерия алкенов, цис-/транс- и E,Z - номенклатура.
11. Классификация органических реакций. Энергии связей. Типы разрыва связей.
12. S_N2 – Механизм нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода.
13. S_N1 – Механизм нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода. Карбониевые ионы и их устойчивость.
14. E_1 и E_2 – Механизмы элиминирования. Правило Зайцева.
15. A_E – электрофильное присоединение галогенов, галогенводородов и воды. Правило Марковникова.

16. S_E – Механизм электрофильного замещения у ароматических углеводородов. Влияние заместителей на ход электрофильного замещения
17. S_R – Механизм радикального замещения у насыщенного атома углерода.
18. A_R – радикальное присоединение. Эффект Караша.

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ №6

Тема: Химия насыщенных углеводородов. алканы, циклоалканы

Учебно-целевые задачи: Изучить насыщенные углеводороды, их физические и химические свойства. Биологическая роль и применение насыщенных углеводородов.

Перечень практических навыков.

- ✓ самостоятельно работать со справочной и учебной литературой, превращать прочитанное в средство для решения типовых задач;
- ✓ активно использовать номенклатурные правила по органической и неорганической химии и номенклатуру органических и неорганических соединений;
- ✓ на основании периодического закона и строения электронных оболочек атомов прогнозировать свойства и взаимодействие химических элементов и их соединений, применяемых в фармации, и решать соответствующие этим превращениям количественные задачи;
- ✓ проводить простой учебно-исследовательский эксперимент на основе овладения основными приемами техники работ в лаборатории, выполнять расчеты, оформлять результаты, формулировать выводы
- ✓ методикой планирования и проведения эксперимента, включающего синтез и способы идентификации полученных веществ,

Основные вопросы, предлагаемые для обсуждения.

1. Гомологический ряд алканов, строение, номенклатура и изомерия.
2. Физические свойства алканов
3. Способы получения алканов
4. Химические свойства алканов.
5. Гомологический ряд циклоалканов, строение, номенклатура и изомерия.
6. Физические свойства циклоалканов
7. Способы получения циклоалканов
8. Химические свойства циклоалканов.
9. Применение алканов и циклоалканов.

§1. Строение, номенклатура, изомерия

В заместительной номенклатуре ИЮПАК первым членам гомологического ряда алканов утверждены их исторически сложившиеся названия - метан, этан, пропан, бутан (табл. 6.1).

Таблица 6.1. Названия нормальных алканов по заместительной номенклатуре

Углеводород (формула)	Название углеводорода	Структурная формула	Название радикала
CH_4	Метан	CH_3-	Метил
CH_3CH_3	Этан	CH_3CH_2-	Этил
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	Пропан	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$	Пропил
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	бутан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2-$	бутил
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	пентан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2-$	пентил
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	гексан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2-$	гексил
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	гептан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2-$	гептил
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$	октан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2-$	октил
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	нонан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2-$	нонил
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$	декан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2-$	децил

Названия остальных алканов с нормальной, т.е. неразветвленной, углеродной цепью, составляются из греческого или латинского названий числительного, соответствующего числу атомов углерода в цепи, с добавлением суффикса -ан (табл. 6.1). Так, греческое название числительного 5 - "пента", отсюда углеводород C_5H_{12} называется пентан. Для этого же соединения можно встретить название н-пентан, что подчеркивает наличие нормальной цепи.

Атомы углерода в алканах могут различаться по характеру своего соединения с другими углеродными атомами. Атом углерода, связанный только с одним углеродным атомом, называется первичным, с двумя - вторичным, с тремя - третичным и, наконец, с четырьмя - четвертичным. Это можно пояснить на примере:

Такое деление имеет большое значение, так как водородные атомы при первичном, вторичном и третичном углеродных атомах обладают различной реакционной способностью.

Если от алкана "отнять" один атом водорода, то образуется одновалентный углеводородный остаток - радикал (не смешивайте с реально существующим свободным радикалом) (табл. 6.1). При потере двух или трех атомов водорода образуются соответственно двух- или трехвалентные радикалы (табл. 6.1). Наиболее часто употребляемые радикалы приведены в таблице 6.2.

Таблица 6.2 Углеводородные радикалы.

Алкан		Соответствующий алкильный радикал	
Название	Строение	Название	Строение
Пропан	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	пропил	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$
		изопропил	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)-$

Бутан	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	н-бутил	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$
		втор-бутил	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
2-Метилпропан (изобутан)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	изобутил	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
		трет-бутил	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
2,2-диметилпропан	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	неопентил	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$

Как видно из таблицы 6.2, свободная валентность в радикале может находиться при разных углеродных атомах. Если свободная валентность в радикале находится у первичного атома углерода, то такой радикал называется первичным. Соответственно этому могут быть вторичные (свободная валентность принадлежит вторичному атому углерода) и третичные (свободная валентность у третичного углеродного атома) радикалы.

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

Названия первых четырех членов гомологического ряда метана тривиальные: метан, этан, пропан, бутан. Начиная с пятого названия образованы от греческих числительных с добавлением суффикса -ан (этим подчеркивается сходство всех предельных углеводородов с родоначальником этого ряда - метаном).

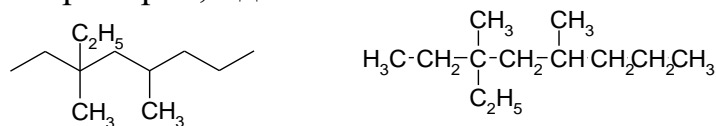
Общее (родовое) название предельных углеводородов - алканы. Алканы с разветвленной цепью рассматриваются как производные нормального алкана, в котором один или несколько атомов водорода заменены на углеводородные радикалы. Названия алканов с разветвленной цепью составляют по следующим правилам:

1. определяют самую длинную цепь атомов углерода. Число атомов углерода в этой цепи служит основой названия;
2. нумеруют главную цепь с того конца, ближе к которому находится заместитель, т.е. углеводородный радикал;
3. перед основой названия указывают цифровой номер того атома углерода в главной цепи, у которого находится заместитель, а затем в виде префикса называют этот заместитель;
4. при наличии двух и более заместителей нумерацию цепи производят так, чтобы заместители получили наименьшие номера. В названии алкана радикалы перечисляются в алфавитном порядке. Перед названием каждого радикала ставят цифру, обозначающую его положение в главной углеродной цепи. Если

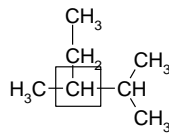
заместители одинаковые, то к их названию добавляют умножительные приставки ди-, три-, тетра-, пента- и т. д.

5. если в главной цепи на равном расстоянии от концов стоят одинаковые радикалы, то нумерацию производят таким образом, чтобы радикалы получили наименьшие номера.

Например: 3,5-диметил-3-этилоктан



По рациональной номенклатуре алканы рассматривают как производные простейшего углеводорода - метана, в молекуле которого один или несколько водородных атомов замещены на радикалы. Эти заместители (радикалы) называют по старшинству (от менее сложных к более сложным). Если эти заместители одинаковые, то указывают их количество. В основу названия включают слово "метан".



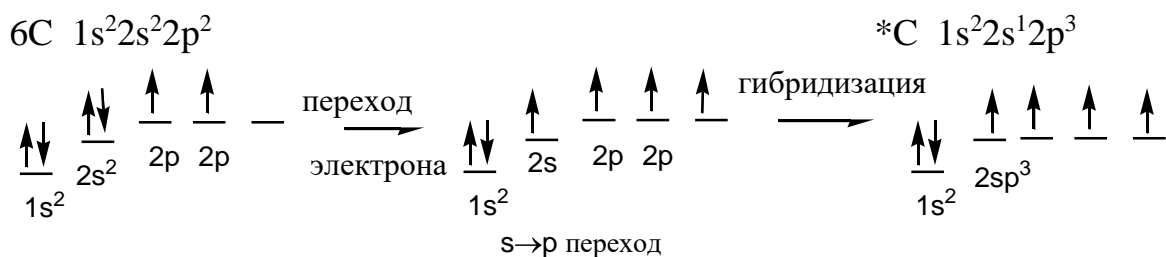
Например: метилэтилизопропилметан

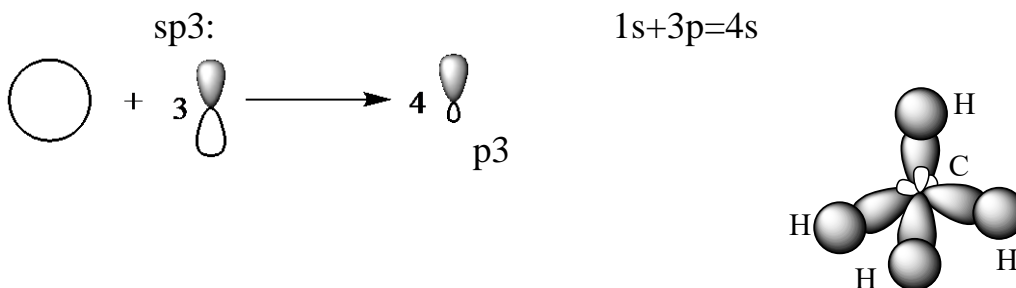
Свою номенклатуру имеют и радикалы (углеводородные радикалы).

Одновалентные радикалы называют алкилами и обозначают буквой R или Alk. Их общая формула C_nH_{2n+1} . Названия радикалов составляют из названий соответствующих углеводородов заменой суффикса -ан на суффикс -ил (метан - метил, этан - этил, пропан - пропил и т.д.). Двухвалентные радикалы называют, заменяя суффикс -ан на -илиден (исключение - радикал метилен $-CH_2-$). Трехвалентные радикалы имеют суффикс -илидин (исключение - радикал метин $>CH-$).

Атомы углерода в молекулах алканов находятся в состоянии sp^3 -гибридизации. Каждый такой атом способен образовывать четыре одинарные s -связи как с атомами углерода, так и с атомами водорода.

Атомы углерода в алканах находятся в sp^3 -гибридном состоянии. Атом углерода способен образовать четыре равноценные связи (σ -связи). Оси четырех sp^3 -орбиталей направлены к вершинам тетраэдра, валентные углы равны $109^\circ 28'$. Основное состояние:





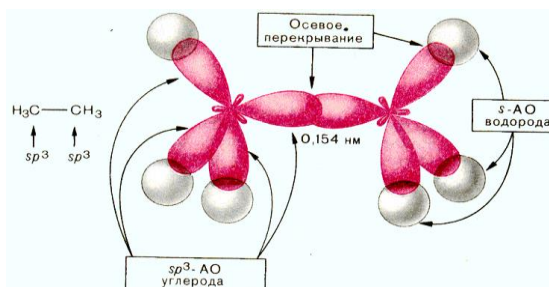
Пространственное строение метана: метан – правильный тетраэдр. Такая геометрия обеспечивает минимальное отталкивание между четырьмя связывающими парами электронов.

Характеристики связи: Энергия С-С связи $E_{C-C} = 351$ кДж/моль, длина С-С связи 0.154 нм; $\alpha = 109^\circ 28'$ (Н-С-Н).

Фрагменты молекул могут свободно вращаться относительно друг друга вокруг углерод-углеродных связей. И поэтому алканы, начиная с этана CH_3-CH_3 , существуют в различных пространственных формах (конформациях), обусловленных внутримолекулярным вращением по σ -связям С-С, и проявляют так называемую поворотную (конформационную) изомерию.

Связь С-С в алканах является ковалентной неполярной. Связь С-Н - ковалентная слабополярная, т.к. углерод и водород близки по электроотрицательности (2.5 - для углерода и 2.1 - для водорода). Например, в этане каждый атом углерода образует одну s -связь за счет осевого перекрывания гибридной орбитали с гибридной орбиталью другого атома углерода и три o -связи за счет перекрывания гибридных орбиталей с s -орбиталями трех атомов водорода (рис. 6.1).

Рисунок 6.1



При образовании нормальной цепи каждый атом углерода (кроме концевых) образует с предыдущим и последующим атомами углерода по одной s-связи. Для низших членов гомологического ряда - этана и пропана - единственно возможным порядком связывания атомов углерода является прямая последовательность: CH_3-CH_3 , $CH_3-CH_2-CH_3$.

Начиная с бутана и далее, число вариантов соединения атомов углерода возрастает, и атом углерода уже может образовывать не две, а три и даже четыре связи с другими атомами углерода. Это осуществляется в таких углеродных цепях, где имеется разветвление. Например, четыре атома-углерода в бутане

C_4H_{10} могут быть соединены или в виде прямой (нормальной) цепи (н-бутан), или в виде разветвленной цепи (изобутан). Из этого следует, что за счет изменения последовательности связывания атомов углерода, т.е. изменения строения, появляются два соединения с различными свойствами, хотя они имеют один и тот же состав, выражаемый молекулярной формулой C_4H_{10} . Такие вещества называются изомерами строения, или структурными изомерами, а явление в целом называется структурной изомерией (изомерией строения).

§2. Физические свойства

В обычных условиях (при $25^\circ C$ и атмосферном давлении) первые четыре члена гомологического ряда алканов (C_1 - C_4)-газы. Нормальные алканы от пентана до гептадекана (C_5 - C_{17}) - жидкости, начиная с C_{18} и выше - твердые вещества (табл. 6.3). По мере увеличения числа атомов углерода в цепи, т.е. с ростом относительной молекулярной массы, возрастают температуры кипения и плавления алканов.

Таблица 6.3 Физические свойства алканов

Отдельные представители		Физические свойства	
Название	Структурная формула	Тпл. $^\circ C$	Ткип. $^\circ C$
Метан	CH_4	-183	-161,5
Этан	CH_3CH_3	-172	-89
Пропан	$CH_3CH_2CH_3$	-188	-42
Бутан	$CH_3(CH_2)_2CH_3$	-138	-0,5
Пентан	$CH_3(CH_2)_3CH_3$	-130	36
2-Метилбутан (изопентан)	$ \begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_3-CH-CH_2-CH_2-CH_3 \end{array} $	-160	28
2,2-Диметилпропан (неопентан)	$ \begin{array}{c} CH_3 \\ \\ H_3C-C-CH_3 \\ \\ CH_3 \end{array} $	-20	9,5
Гексан	$CH_3(CH_2)_4CH_3$	-95	69
Гептан	$CH_3(CH_2)_5CH_3$	-91	98
Октан	$CH_3(CH_2)_6CH_3$	-57	126
Нонан	$CH_3(CH_2)_7CH_3$	-54	151
Декан	$CH_3(CH_2)_8CH_3$	-30	174
Пентадекан	$CH_3(CH_2)_{13}CH_3$	10	270,5
Эйкозан	$CH_3(CH_2)_{18}CH_3$	37	343

При одинаковом числе атомов углерода в молекуле алканы с разветвленным строением имеют более низкие температуры кипения, чем нормальные алканы (рис. на примере гексана).

Алканы практически не растворимы в воде, так как их молекулы малополярны и не взаимодействуют с молекулами воды. Жидкие алканы легко смешиваются друг с другом. Они хорошо растворяются в неполярных органических растворителях, таких как бензол, тетрахлорметан (четырёххлористый углерод), диэтиловый эфир и др.

Природными источниками алканов являются нефть, попутные нефтяные газы и природный газ. Наибольшее значение имеет нефть. Нефть представляет собой сложную смесь органических соединений, в основном углеводородов. В ней также содержатся в небольшом количестве кислород-, азот- и серосодержащие соединения. В зависимости от месторождения нефти углеводородный состав может быть представлен как алканами, так и другими группами углеводородов. Нефть используется как топливо и ценное сырье для химической промышленности.

§3. Получение алканов

Для получения алканов используют в основном природные источники. Газообразные алканы получают из природного и попутных нефтяных газов, а твердые алканы - из нефти. Природной смесью твердых высокомолекулярных алканов является горный воск (озокерит) - разновидность твердого природного битума.

1. Перегонка. Это физический способ переработки нефти. Углеводороды нефти различаются по молекулярным массам, а следовательно, и температурам кипения. Поэтому простой перегонкой нефть можно разделить на ряд фракций, различающихся по температурам кипения.

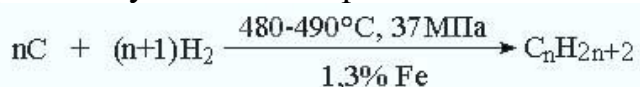
Таким способом получают петролейный эфир (до 60°C; C₅-C₆); авиационный бензин (60-180°C; C₆-C₁₀); бензин (до 200°C; C₁₁-C₁₂); керосин и реактивное топливо (175-280°C; C₇-C₁₄); дизельное топливо (200-350°C; C₁₃-C₁₈). Фракция, имеющая температуру кипения выше 360°C, называется мазутом (C₁₈-C₂₅). Фракция, содержащая углеводороды C₂₅ и более высокомолекулярные углеводороды, не перегоняется; из нее получают тяжелые масла, вазелин, парафин.

2. Каталитический крекинг. В отличие от перегонки, крекинг (от англ. cracking-расщепление) представляет собой процесс химической переработки нефти, заключающийся в расщеплении высших углеводородов и получении более ценных низших алканов, составляющих, например, фракцию бензина и т. д. При нагревании нефти до температуры 500°C в присутствии алюмосиликатных катализаторов (оксид алюминия Al₂O₃ на силикагеле SiO₂) происходит разрыв

связей между атомами углерода в цепи и образуются алканы с меньшим числом атомов углерода (C₅-C₁₀) и разветвленной цепью.

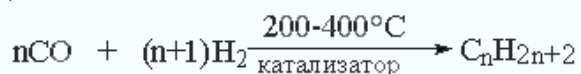
Природный газ состоит в основном из метана (до 95%) с небольшой примесью этана и пропана. Попутный нефтяной газ, кроме метана, содержит значительное количество этана, пропана, бутана. Природный и нефтяной газы используются как высококалорийное топливо, а также как сырье для ряда крупных химических производств.

3. Многие предельные углеводороды можно получать методом гидрирования углей. Этот процесс называют газификацией угля (Бертло, 1869)



Так как при этом из твердого угля образуется смесь жидких продуктов, процесс называется сжижением угля. С тех пор исследования в этой области с каждым годом приобретают все больший размах, т.к. имеются большие запасы угля, а запасы нефти уменьшаются с катастрофической быстротой. В настоящее время разработано и внедрено в производство много вариантов получения различных химических продуктов газификации угля. Этим способом сейчас промышленно получают газолин, дизельное масло, керосин, мазут, смазочное масло и др. Газы (оксид углерода и водород), получаемые газификацией угля, используют как исходный продукт для синтеза по Фишеру-Тропшу.

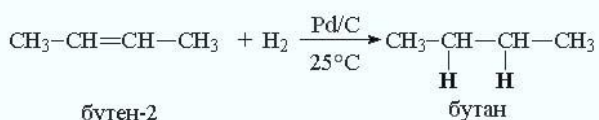
4. Метод Фишера-Тропша. С этой же целью используют смесь оксида углерода и водорода (синтез-газ) в присутствии катализатора (кобальта или никеля):



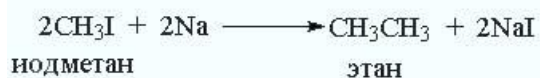
В качестве катализатора используют, чаще всего, никель и кобальт. Образующиеся алканы находят применение в качестве моторного топлива (синтетический бензин - "синтин").

Также для получения алканов используется ряд синтетических лабораторных методов.

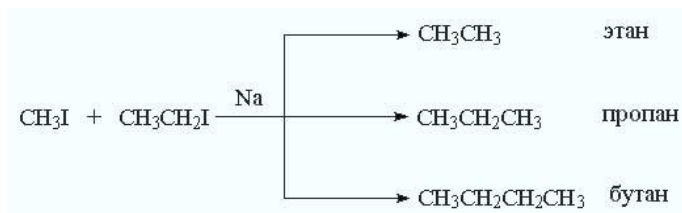
5. При взаимодействии алкенов с водородом (реакция гидрирования) в присутствии металлических катализаторов (никель, платина, палладий) происходит присоединение водорода по двойным связям с образованием алканов.



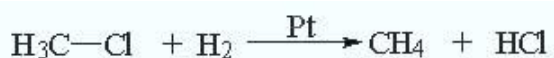
6. Получение из галогенопроизводных. При взаимодействии галогеналканов с металлическим натрием получают алканы с удвоенным числом атомов углерода. Эта реакция была открыта французским химиком Ш.А. Вюрцем (1854) и носит его имя.



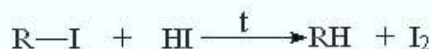
Если взять два разных галогеналкана, то получится смесь различных алканов.



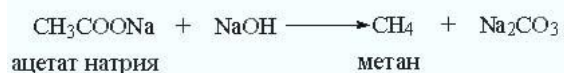
7. Восстановление галогеналканов. Часто проводят восстановление галогеналканов водородом в присутствии катализаторов - металлов платиновой группы.



Одним из методов замещения атома галогена является восстановление галогеналканов и спиртов действием иодоводородной кислотой.

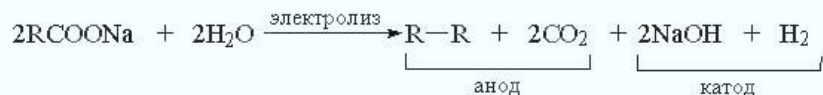


8. Получение из солей карбоновых кислот. При сплавлении безводных солей карбоновых кислот со щелочами получают алканы, содержащие на один атом углерода меньше по сравнению с углеродной цепью исходных карбоновых кислот. Справедливости ради необходимо отметить, что с хорошим выходом по такой схеме получается только метан. Декарбоксилирование дает более удовлетворительные результаты в случае ароматических и гетероциклических карбоновых кислот.



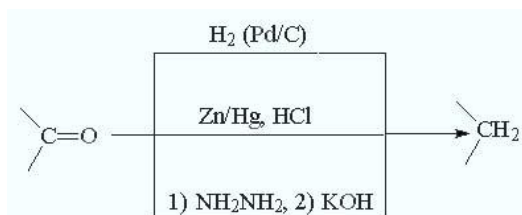
В этих реакциях, как правило, берется не сам гидроксид натрия NaOH, а его смесь с гидроксидом кальция Ca(OH)₂, называемая натронной известью.

9. Электролиз солей щелочных металлов и карбоновых кислот (реакция Кольбе). Реакция может быть использована для получения симметричных углеводородов.



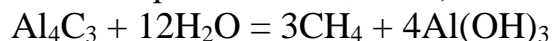
Реакция аналогична реакции Вюрца. Из смеси двух карбоновых кислот аналогично реакции Вюрца получают один несимметричный и два симметричных алкана.

10. Получение алканов из альдегидов и кетонов. Карбонильная группа альдегидов и кетонов легко превращается в метиленовую группу различными путями, которые можно использовать для синтеза. 2) Кижнер, Вольф, 3) Клеменсен



11. Гидролиз карбидов металлов. Углерод при взаимодействии со многими металлами образует карбиды металлов. Они делятся на две большие группы: карбиды металлического характера, называемые также карбидами внедрения; и карбиды солеобразного характера, или ионные карбиды. Ионные карбиды легко реагируют с водой или разбавленной кислотой, образуя углеводороды. Эти карбиды, в свою очередь, делятся на три группы:

11.1. Карбиды, при гидролизе, которых образуется метан. (Карбиды алюминия и бериллия Al_4C_3 , Be_2C)



11.2. Карбиды при гидролизе, которых образуется ацетилен. (Na_2C_2 , K_2C_2 , CaC_2 , BaC_2 , Cu_2C_2 , Ag_2C_2)

11.3. Карбиды при гидролизе, которых образуется смесь углеводородов (карбиды переходных металлов).

12. Переработка отходов биологического происхождения. В безвоздушной среде при разложении остатков животных и растительных организмов образуется метан. Этот способ в настоящее время, начинают использовать на практике, т.к. он позволяет бытовые отходы и другие загрязнители окружающей среды (биологического происхождения) превращать в ценное топливо.

В результате жизнедеятельности анаэробных бактерий ежегодно в атмосферу выделяется 500-800 млн.т. метана, что эквивалентно 4-7 млн. баррелей нефти. Функционирование бактерий приводящее к образованию метана, называется анаэробным дыханием. В настоящее время существуют биогазовые установки, которые могут перерабатывать отбросы и отходы жизнедеятельности животных.

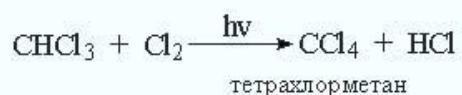
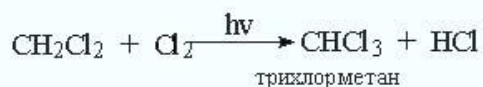
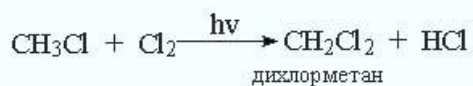
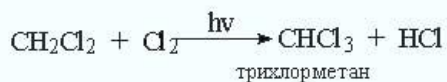
§4. Химические свойства алканов.

В обычных условиях алканы химически инертны. Они устойчивы к действию многих реагентов: не взаимодействуют с концентрированными серной и азотной кислотами, с концентрированными и расплавленными щелочами, не окисляются сильными окислителями - перманганатом калия KMnO_4 , хромовой смесью (дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, и концентрированная серная кислота H_2SO_4). Русский химик М.И. Коновалов (1858-1906) назвал алканы "химическими мертвецами".

Химическая устойчивость алканов объясняется высокой прочностью σ -связей С-С и С-Н, а также их неполярностью, т.е. симметричным распределением электронной плотности в межъядерном пространстве. Равномерное распределение электронной плотности связано с небольшим различием в электроотрицательности атома углерода в sp^3 -гибридном состоянии и атома водорода.

1. Неполярные связи С-С и С-Н в алканах не склонны к ионному разрыву, но способны расщепляться гомолитически под действием активных свободных радикалов. Поэтому для алканов характерны радикальные реакции, в результате которых получают соединения, где атомы водорода замещены на другие атомы или группы атомов. Следовательно, алканы вступают в реакции, протекающие по механизму радикального замещения, обозначаемого символом SR (от англ. radical substitution).

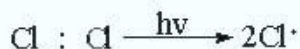
1.1. Галогенирование. Она протекает при освещении УФ-светом или в темноте при сильном нагревании, а также в присутствии катализаторов. Сравнительно легко алканы вступают в реакцию замещения с хлором и бромом, очень трудно - с иодом. С фтором реакция протекает со взрывом (поэтому обычно фтор разбавляют азотом или используют растворители). В результате замещения водорода галогеном образуются галогенпроизводные алканов. Например, хлорирование метана протекает с последовательным замещением в его молекуле всех атомов водорода на хлор:



Механизм реакции

Реакция протекает в несколько стадий.

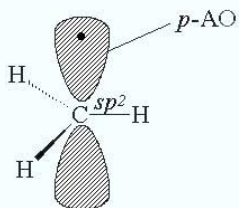
1.Инициирование. На этой стадии происходит распад молекулы хлора на два свободных радикала (например, под действием УФ-излучения).



2.Рост цепи. Радикал хлора атакует связь С-Н в молекуле метана, вырывает радикал водорода и образует нейтральную молекулу хлороводорода HCl. Связь С-Н при этом разрывается гомолитически. Молекула метана превращается в свободный метильный радикал CH₃.



В метильном радикале атом углерода находится в состоянии sp³-гибридизации, т.е. имеет плоское строение. На негибридизованной р-орбитали находится один неспаренный электрон (рис.). Высокая реакционная способность метильного радикала объясняется стремлением к образованию ковалентной связи с участием этого электрона и доступностью для взаимодействия р-орбитали. Стадия образования свободного углеводородного радикала является лимитирующей (т.е. самой медленной) и определяет скорость всего процесса



Метильный радикал атакует молекулу хлора, происходит гомолитический разрыв связи и образуются молекула хлорметана и свободный радикал хлора.



Радикал хлора снова атакует молекулу метана и далее повторяются описанные выше реакции. По мере накопления в реакционной среде первого продукта реакции - хлорметана, он становится объектом атаки свободным радикалом хлора. Таким образом идет образование ди-, а в дальнейшем три- и тетрахлорзамещенного метана.

В результате получается смесь продуктов различной степени хлорирования - хлорметан CH₃Cl, дихлорметан CH₂Cl₂ трихлорметан CHCl₃ и тетрахлорметан CCl₄. Процессы такого типа называют цепными, так как один свободный радикал хлора мог бы инициировать хлорирование всех молекул метана, имеющих в реакционной среде.

3.Обрыв цепи. Последовательно идущие реакции роста цепи могут прерваться, если произойдет исчезновение свободного радикала. Чаще всего обрыв цепи происходит за счет взаимодействия радикалов хлора между собой. Поэтому реакционную смесь алкана и хлора нужно постоянно облучать или нагревать для образования свободных радикалов хлора.

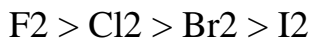


Высшие алканы также подвергаются галогенированию в условиях цепной свободнорадикальной реакции.

В заключении можно сделать некоторые выводы:

1. Галогенирование начинается только под действием инициатора радикальных реакций (УФ-свет, радикальные реагенты, нагревание).

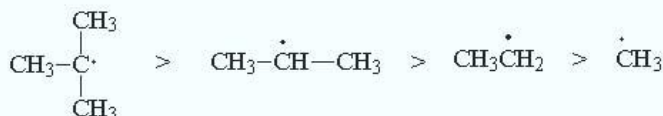
2. Реакционная способность в ряду галогенов уменьшается в ряду:



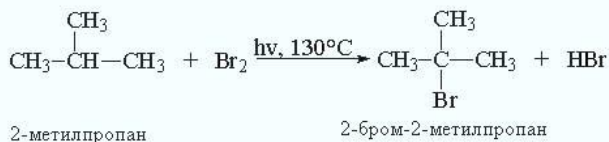
Галогенирование под действием фтора и хлора может выйти из под контроля и приобрести взрывной характер.

3. Реакционная способность водорода у третичного атома углерода выше, чем у вторичного, а вторичного выше, чем у первичного.

Свободный атом галогена атакует прежде всего атом водорода у третичного атома углерода, затем у вторичного и в последнюю очередь у первичного, т.е. проявляется избирательность в атаке галогена. Это объясняется тем, что легче всего гомолитически разрывается связь третичного атома углерода с водородом – энергия связи 376 кДж/моль; затем вторичного – 390 кДж/моль и, наконец, первичного – 415 кДж/моль. Поэтому и устойчивость образующихся при этом радикалов будет уменьшаться в ряду:

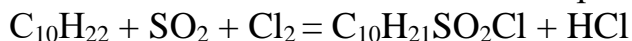


Так, при взаимодействии 2-метилпропана с бромом получается исключительно 2-бром-2-метилпропан.



Развитие теории цепных свободнорадикальных реакций связано с именем крупнейшего советского ученого Н.Н. Семенова.

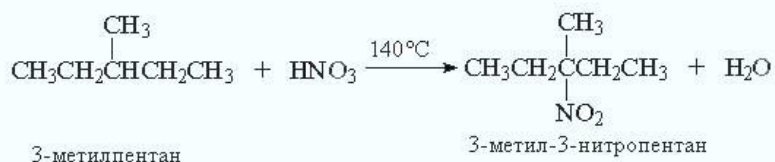
1.2. Сульфохлорирование Реакция сульфохлорирования осуществляется действием на алканы смесью диоксида серы и хлора:



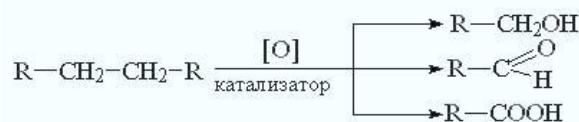
При взаимодействии сульфохлорида со щелочью образуется алкилсульфонат:



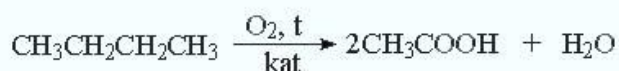
2. Нитрование. При действии на алканы разбавленной азотной кислотой (10–20%) при температуре 110–140 °С и небольшом давлении происходит замещение атома водорода на нитрогруппу. Реакция носит имя открывшего ее в 1888 г. русского ученого М.И. Коновалова. Нитрование протекает по механизму свободнорадикального замещения. Инициатором реакции является радикал NO_4 . Как и в других свободно-радикальных процессах, при нитровании в молекулах алканов легче всего замещаются атомы водорода у третичных, затем у вторичных и первичных атомов углерода.



3. Окисление. При обычных условиях алканы устойчивы к действию даже сильных окислителей (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и др.). Поэтому при добавлении к алканам водного раствора перманганата калия окраска раствора не меняется. Однако при каталитическом окислении (в присутствии солей марганца) и одновременном нагревании происходит окисление алканов (особенно высших) с образованием многих кислородсодержащих веществ (спиртов, кетонов, карбоновых кислот и др.).



Например, в промышленности широко используется способ получения уксусной кислоты окислением кислородом воздуха бутана. Реакция протекает по радикальному механизму.

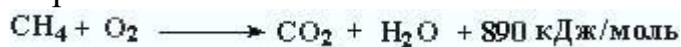


Основным способом переработки метана является его конверсия – окисление водяным паром, кислородом или оксидом углерода (IV) в присутствии катализатора и при высокой температуре:



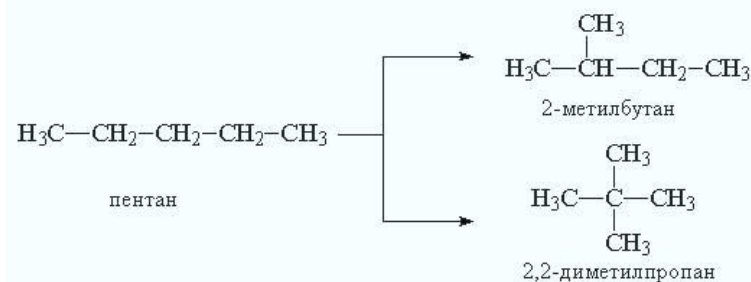
В результате этих реакций образуется синтез-газ (водяной газ) – ценное сырье для получения многих органических соединений (углеводородов, метилового и других спиртов и т.д.).

На воздухе алканы горят с образованием оксида углерода (IV) и воды. Например:



При этом выделяется значительное количество теплоты. Поэтому они широко используются в быту и технике в качестве высококалорийного топлива.

4. Изомеризация. При этой реакции неразветвленная углеродная цепь превращается в разветвленную. Это сопровождается разрывом связей С-С:



Процесс изомеризации проходит при нагревании в присутствии катализатора (AlCl_3). В эту реакцию вступают только те алканы, которые в углеродной цепи содержат не менее четырех углеродных атомов.

5. Термическое разложение (Крекинг). Известно, что алканы устойчивы только при сравнительно невысоких температурах. При нагревании алканов до 500°C и выше (без катализаторов или в их присутствии) они разлагаются с разрывом связей С-С и С-Н. В результате происходит образование более простых углеводородов – предельных и непредельных. Этот процесс называют крекингом.

Крекинг нефтяных продуктов. Этот метод переработки нефтяных продуктов был открыт в 1891 г русским инженером (впоследствии – академиком) В.Г. Шуховым.

Различают два основных типа крекинга – термический и каталитический.

Термический крекинг проводят при температуре $470 - 650^\circ\text{C}$ и давлении до 7 МПа. Углеводороды с большой молекулярной массой при крекинге превращаются в более ценные продукты - предельные и непредельные углеводороды с более низкой молекулярной массой.

Строение продуктов крекинга определяется структурой исходного алкана и условиями проведения крекинга. Термический крекинг - свободнорадикальный процесс.

Продукты крекинга разделяют на ректификационной колонне. Наиболее ценная жидкая фракция - бензиновая. Бензин, полученный при крекинге, имеет более высокое октановое число, чем бензин прямой перегонки нефти. Однако химическая стойкость такого бензина невысокая, так как в его состав входят алкены, которые со временем окисляются и образуют смолообразные продукты.

Каталитический крекинг протекает в присутствии катализаторов (AlCl_3 , Cr_2O_3 , алюмосиликаты) при температуре $470 - 500^\circ\text{C}$ и давлении $0,01 - 0,1$ МПа. Каталитическому крекингу подвергают в основном дизельную фракцию. При этом происходит не только разрыв углеводородных цепей в молекуле (как при термическом крекинге), но и процессы изомеризации - превращение неразветвленных углеводородов в разветвленные. Это способствует образованию высокооктанового горючего.

Каталитический крекинг - более прогрессивный метод переработки нефтяного сырья, чем термический.

В результате каталитического крекинга образуется смесь жидких и газообразных углеводородов, которые разделяют на ректификационных колоннах. Газы каталитического крекинга содержат предельные (пропан и бутан) и непредельные (пропен и бутен) углеводороды. После разделения их используют для синтеза разнообразных органических соединений.

6. Пиролиз и риформинг. Если продукты нефтепереработки нагревать до температуры 650 – 700°C при обычном давлении, то такой процесс называют пиролизом. При этом также происходит разрыв длинных углеродных цепей на более короткие. В результате увеличивается выход газообразных продуктов.

Бензин, полученный перегонкой нефти, можно превратить в высокосортный путем каталитического риформинга. Он протекает при 500°C в присутствии платинового катализатора. Если при крекинге в качестве сырья используют различные фракции нефти (от лигроина до мазута), то при риформинге сырьем служат низкооктановые бензины или лигроины, из которых получают высокооктановые бензины и ароматические углеводороды (в основном бензол).

Пиролиз и каталитический риформинг являются разновидностью крекинга нефтепродуктов.

§5. Отдельные представители и их применение

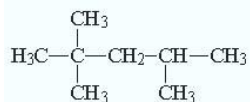
Метан CH_4 является главной составной частью природных (до 98%) и попутных газов. В значительных количествах он присутствует в газах нефтепереработки. Метан используют в основном в качестве дешевого топлива в промышленности и быту.

Метан – бесцветный газ, без запаха. Для обнаружения его утечки в газопроводах используют некоторые сильно пахнущие вещества (одоранты), например низшие тиоспирты. В смеси с воздухом метан взрывоопасен.

Метан является ценным сырьем для химической промышленности. Из него получают ацетилен, галогенопроизводные, метанол, формальдегид и другие вещества. Метан служит для производства синтез-газа, газовой сажи:

Этан C_2H_6 , пропан C_3H_8 , бутан C_4H_{10} и пентаны C_5H_{12} применяют для получения соответственно этилена, пропилена, дивинила и изопрена. Пропан в смеси с бутаном используют в качестве топлива (бытовой сжиженный газ, транспортируемый в баллонах).

Изооктан C_8H_{18} (2,2,4–триметилпентан) - ценная составная часть высококачественного горючего (бензина) для двигателей внутреннего сгорания:



Моторное топливо должно обладать максимальной устойчивостью к детонации. В двигателях внутреннего сгорания детонация вызывается преждевременным воспламенением горючей смеси. Наименее детонируют разветвленные углеводороды, например такие, как изооктан. Его стойкость к детонации принята за 100 (н-гептан, наоборот, за 0). Поэтому качество бензинов характеризуют "октановым числом" (например, 76; 93 и др.).

Для повышения детонационной стойкости бензина к нему добавляют антидетонаторы (раньше добавляли тетраэтилсвинец и др.).

Вазелиновое масло - смесь алканов до C_{15} , бесцветная жидкость, без запаха и вкуса, используется в медицине и парфюмерии. В технике - основа кислотостойких, неокисляющихся смазочных масел.

Вазелин - смесь жидких и твердых алканов до C_{25} . В медицине применяется как основа мазей.

Парафин - смесь твердых алканов C_{18} - C_{35} . Белая масса без запаха и вкуса, применяется для пропитки различных материалов (бумага, ткани, древесина) для придания им гидрофобных свойств, т.е. несмачиваемости водой. В медицине используется для физиотерапевтических процедур (парафинолечение).

Озокерит, горный воск-природная смесь высших алканов. После выделения из горных пород и очистки озокерит применяется в медицине с той же целью, что и парафин. Имеет более высокую по сравнению с парафином температуру плавления (около $80\text{ }^{\circ}\text{C}$).

§6. Лабораторная работа «Получение и химические свойства предельных углеводородов»

Оборудование: фарфоровая ступка с пестиком, фарфоровая чашка, стеклянные палочки, газоотводные трубки, зажимы, пробирки, лучина (спички), тигли, пипетки, синяя лакмусовая бумага.

Реактивы: кислоты: серная (концентрированная), соляная (конц); натронная известь (смесь гидроксида натрия с оксидом кальция), гидроксид натрия, мыльный раствор (1 г мыла на 30-40 мл воды с добавлением 4-5 мл глицерина), 5% бром в четыреххлористом углероде, бромная вода, перманганат калия (водный 5% и кристаллический), карбонат натрия (5%), известковая (баритовая) вода, раствор аммиака (25%), ацетат натрия (калия или кальция), жидкие углеводороды (гексан, пентан), смесь жидких углеводородов бензин ($C_5 - C_{11}$) или керосин ($C_{12} - C_{18}$), парафин ($C_{16} - C_{40}$).

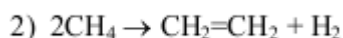
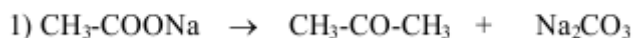
Опыт 1. Получение метана

Наиболее удобный лабораторный метод получения метана - взаимодействие ацетата натрия (калия или кальция) с натронной известью. Щелочное плавление солей карбоновых кислот является общим способом получения предельных углеводородов. Образующиеся при этом углеводороды содержат в молекуле на один атом углерода меньше, чем исходная соль

карбоновой кислоты. Запишите уравнение реакции получения метана из ацетата натрия и натронной извести:



Реакция получения метана требует сильного нагревания. Однако чрезмерный нагрев смеси ведет к побочным реакциям и получению нежелательных продуктов – ацетона, этилена, углекислого газа, водорода и др. Например:



Предельные углеводороды можно получать двумя способами: в пробирке с газоотводной трубкой или в колбе Вюрца (если необходимо получить большое количество алкана). При использовании метана для следующих опытов его желательно очищать от примесей, которые могут привести к нехарактерным реакциям. Для получения метана предварительно в ступке готовят смесь ацетата натрия и натронной извести (в объемном отношении 1:3 соответственно); эту смесь тщательно перемешивают и растирают в ступке. Затем этой смесью наполняют половину сухой пробирки, плотно закрывают газоотводной трубкой (рис. 1) и начинают нагревать на пламени. Через 1-2 мин образующийся метан частично собирают (методом вытеснения воды) в две пробирки и закрывают их; первую – резиновой пробкой, а вторую пробкой с газоотводной трубкой, снабженную зажимом. Образующийся метан в пробирке с реакционной смесью используют для изучения его физических свойств.

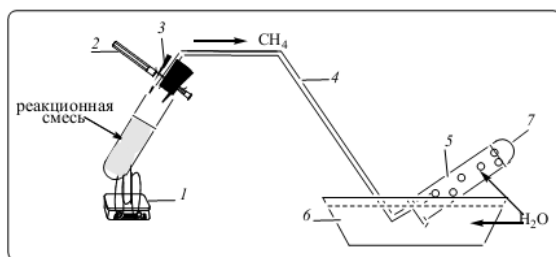


Рис. 1. Получение метана в пробирке.

1- сухое горючее, 2- держатель, 3- резиновая пробка, 4- газоотводная трубка, 5- наполненная водой пробирка, 6- кристаллизатор с водой, 7- собирающийся в пробирке метан.

Опыт 2. Определение качественного состава метана

Над пламенем горящего метана держат повернутый вверх дном чистый и сухой химический стакан (рис. 2). Стенки стакана становятся влажными, что свидетельствует о содержании в метане воды. После этого ополаскивают стакан известковой (баритовой) водой. На стенках стакана появляются белые пятна и полосы образующегося нерастворимого карбоната бария (или кальция), что свидетельствует о содержании в метане СО₂. Уравнения реакций образования карбонатов запишите.

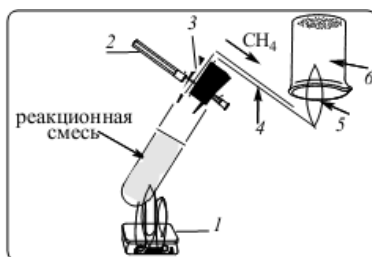


Рис. 2 Определение состава метана.
1-сухое горючее, 2-держатель, 3-резиновая пробка, 4-газоотводная трубка, 5-пламя горящего метана, 6-химический стакан.

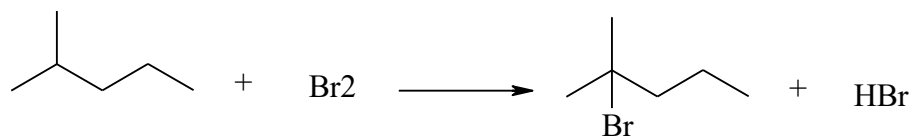
Опыт 3. Реакции с жидкими насыщенными углеводородами

В качестве жидких насыщенных углеводородов используют очищенные гексан (или пентан), бензин (керосин).

а) Отношение жидких алканов к водному раствору перманганата калия. В пробирку наливают 1 мл насыщенных углеводородов и 1 мл 5% раствора карбоната натрия, затем по каплям при встряхивании добавляют раствор перманганата калия. Изменяется ли окраска раствора? Сделайте вывод по отношению алканов к водному раствору перманганата калия.

Жидкие углеводороды как и метан **не реагируют с перманганатом калия**

б) Бромирование алканов. К 1 мл насыщенных углеводородов приливают несколько капель 5% раствора брома в четыреххлористом углероде. Содержимое пробирки перемешивают и отмечают исчезает ли окраска при комнатной температуре. Затем смесь нагревают на водяной бане. Окраска брома постепенно исчезает, одновременно образуется газообразный бромоводород. Его обнаруживают по изменению цвета влажной синей лакмусовой бумажки, внесенной пинцетом в верхнюю часть пробирки и по образованию тумана, который получается при внесении стеклянной палочки, смоченной 25% раствором аммиака, в пары, выделяющиеся из пробирки. Напишите уравнение реакции на примере бромирования 2-метилпентана (получение монобромпроизводного).



Укажите условия этой реакции. По какому механизму осуществляется взаимодействие алканов с бромом?

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ №7.

Тема: Химия ненасыщенных углеводородов. Алкены, алкадиены, алкины

Учебно-целевые задачи: Изучить ненасыщенные углеводороды.

Перечень практических навыков.

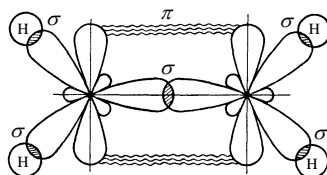
- ✓ самостоятельно работать со справочной и учебной литературой, превращать прочитанное в средство для решения типовых задач;
- ✓ активно использовать номенклатурные правила по органической и неорганической химии и номенклатуру органических и неорганических соединений;
- ✓ на основании периодического закона и строения электронных оболочек атомов прогнозировать свойства и взаимодействие химических элементов и их соединений, применяемых в фармации, и решать соответствующие этим превращениям количественные задачи;
- ✓ проводить простой учебно-исследовательский эксперимент на основе овладения основными приемами техники работ в лаборатории, выполнять расчеты, оформлять результаты, формулировать выводы
- ✓ методикой планирования и проведения эксперимента, включающего синтез и способы идентификации полученных веществ,

Основные вопросы, предлагаемые для обсуждения.

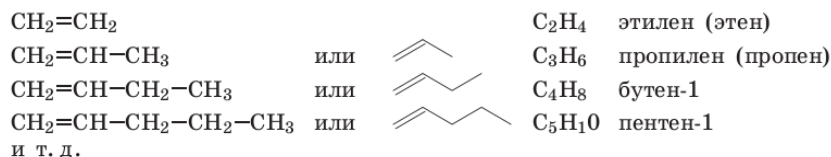
1. Гомологический ряд алкенов, строение, номенклатура и изомерия.
2. Физические свойства алкенов
3. Способы получения алкенов
4. Химические свойства алкенов.
5. Применение алкенов.
6. Гомологический ряд, строение, номенклатура и изомерия алкадиенов.
7. Физические свойства алкадиенов
8. Способы получения алкадиенов
9. Химические свойства алкадиенов.
10. Гомологический ряд алкинов, строение, номенклатура и изомерия.
11. Физические свойства алкинов
12. Способы получения алкинов
13. Химические свойства алкинов.
14. Применение алкинов.

§1. Гомологический ряд алкенов

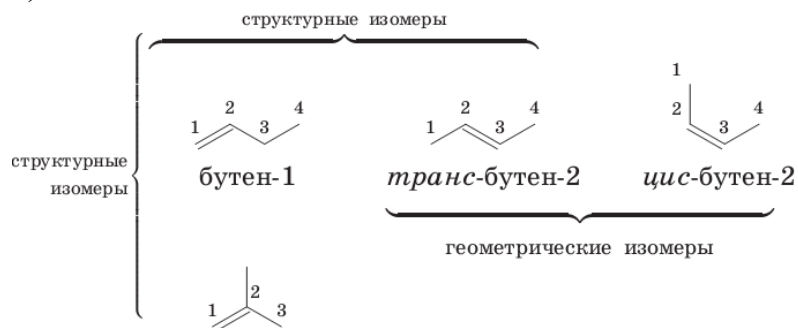
Алкенами называются углеводороды с двойной связью. Атомы углерода, связанные двойной связью sp^2 -гибридизованы, т.е. имеют плоское строение – угол связи составляет 120° . Негибридные p -орбитали перекрываясь образуют π -связь.



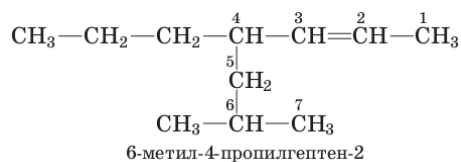
Гомологический ряд алкенов начинается этиленом (по номенклатуре ИЮПАК — этеном):



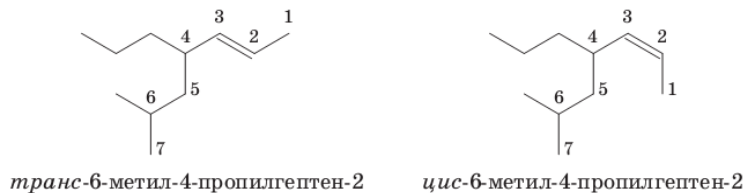
В молекулах алкенов только одна двойная связь. В этом случае атомов водорода ровно вдвое больше, чем атомов углерода, поэтому общая формула гомологического ряда алкенов C_nH_{2n} . Если двойных связей две, три или больше, такие соединения выделяют в отдельные классы диенов, триенов и т. д. (в общем случае — полиенов). Химические свойства полиенов обычно отличаются от свойств алкенов, поскольку двойные связи способны влиять друг на друга — в этом мы убедимся уже в следующем параграфе. Изомерия алкенов более разнообразна по сравнению с алканами, и причина тому — наличие двойной связи. К изомерии углеродного скелета добавляется изомерия положения кратной связи. А поскольку свободное вращение вокруг двойной связи не происходит, к структурным изомерам добавляются еще и пространственные (геометрические).



Молекула этилена имеет плоское строение, все углы между связями близки к 120° . В других алкенах плоским является лишь тот участок молекулы, который принадлежит двойной связи. Двойная связь короче и прочнее простой связи $\text{C}-\text{C}$. На рис. 8 показаны шаростержневые модели молекул некоторых алкенов. Алкены называют по тем же правилам, что и алканы, но суффикс «ан» заменяется на «ен». Главную цепь выбирают аналогично — она должна быть самой длинной и разветвленной. Новое требование — главную цепь нумеруют так, чтобы двойная связь получила наименьший номер. По правилам ИЮПАК двойная связь старше таких заместителей, как метил, этил и других подобных. К суффиксу «ен» добавляют номер атома углерода, от которого начинается двойная связь.



В приведенной выше структурной формуле не учтена возможность цис/транс-изомерии. Если это несущественно для химической реакции алкена, вид геометрического изомера указывать необязательно. Тем не менее полезно ознакомиться с современным написанием структурных формул геометрических изомеров таких соединений:



Физические свойства некоторых алкенов

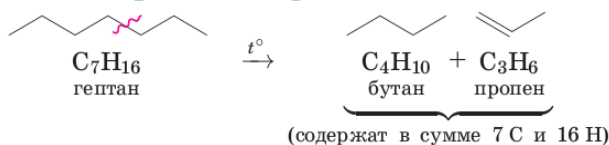
<i>n</i>	Название	Формула	Строение без учета геометрической изомерии	$t_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$
2	этилен	C_2H_4	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	-105
3	пропен	C_3H_6	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$	-48
4	бутен-1	C_4H_8	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	-6
4	<i>цис</i> -бутен-2	C_4H_8	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	4
4	<i>транс</i> -бутен-2	C_4H_8	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	1
5	пентен-1	C_5H_{10}	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	30
5	<i>цис</i> -пентен-2	C_5H_{10}	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	38
5	<i>транс</i> -пентен-2	C_5H_{10}	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	36
6	гексен-1	C_6H_{12}	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	64

§2. Получение алкенов

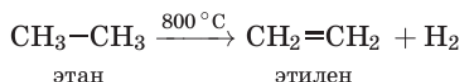
Наличие двойной связи в молекулах углеводородов делает такие соединения чрезвычайно ценными химическими продуктами. Это связано с тем, что реакция $\text{C}=\text{C}$ -связи гораздо разнообразнее реакций простых связей $\text{C}-\text{C}$. Ниже описываются важнейшие способы введения двойной связи в остовы углеводородов.

1. Термический крекинг алканов. Этот способ используется в промышленности. Газообразные алканы, разбавленные водяным паром, пропускают через нагретые трубки при температуре около 800 С. Время пребывания реагентов в реакторе-трубке должно быть очень небольшим, иначе образующиеся продукты вступят в дальнейшие реакции. Крекинг протекает по радикальному механизму. При крекинге происходят реакции разрыва связей $\text{C}-\text{C}$ и дегидрирования, т. е. отщепления молекул водорода от углеводородного

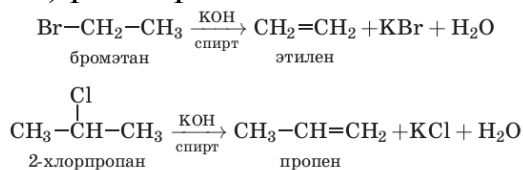
остава. Приставка «де» в названии реакции означает удаление, отщепление. Запишем одну из возможных реакций крекинга.



Таким образом, при крекинге образуется смесь насыщенных и ненасыщенных углеводородов с меньшим (чем у исходных алканов) числом атомов углерода. Продукты реакции имеют разные температуры кипения, поэтому их разделяют перегонкой. В промышленности очень широко используется крекинг этана. В этом случае продуктами крекинга являются этилен и водород.

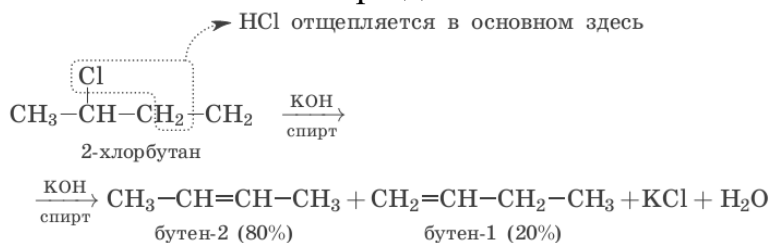


2. Взаимодействие галогеналканов со спиртовым раствором щелочи или дегидрогалогенирование. «Гидрогалогены» — это переименованное название галогенводородов HX , где X — F , Cl , Br , I . Следовательно, дегидрогалогенирование — это отщепление атома галогена и атома H из соединений типа R X (галогеналканов) под действием спиртового (но не водного!) раствора щелочи.



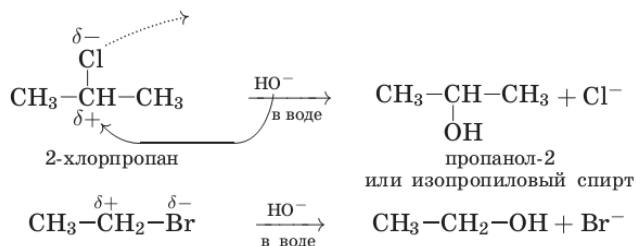
Алкены с двойной связью в середине углеродной цепи более устойчивы, чем с двойной связью на конце цепи. Опытным путем это установил русский химик Александр Михайлович Зайцев.

ПРАВИЛО ЗАЙЦЕВА Если возможен выбор между двумя разными направлениями отщепления HX , основным продуктом будет алкен с наибольшим числом заместителей при двойной связи.



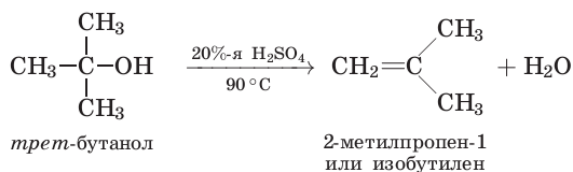
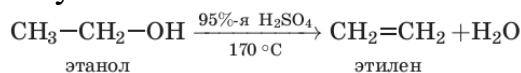
Эта реакция идет по ионному механизму, т. е. действующими промежуточными частицами здесь являются уже не радикалы, а ионы. Сильное основание OH^- — отнимает атом водорода связи C-H с образованием молекулы воды. Одновременно от соседнего углеродного атома в раствор уходит ион галогена.

Дегидрогалогенирование всегда сопровождается побочной реакцией замещения галогена на ОН-группу с образованием спиртов — соединений с общей формулой ROH, где R — углеводородный остаток. Побочную реакцию можно сделать основной, если использовать водный раствор щелочи.

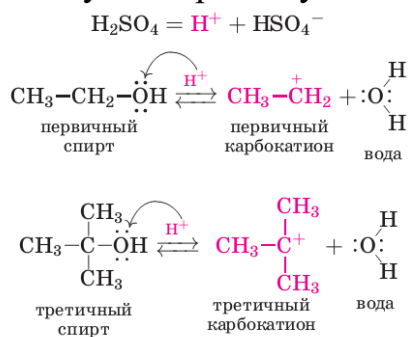


Вводном растворе ион OH^- не такое сильное основание, как в спиртовом. Поэтому он не способен отщепить атом водорода от прочной связи C–H и в водном растворе быстрее происходит замещение галогена на ОН-группу.

3. Дегидратация спиртов. Из спиртов в присутствии сильных кислот тоже можно получить алкены.

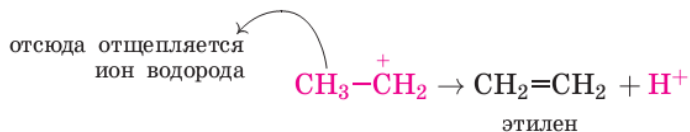


Дегидратация — отщепление молекулы воды (не путайте с дегидрированием — отщеплением молекулы водорода). Спирты с ОН-группой при третичном атоме углерода (третичные спирты) подвергаются дегидратации легче, чем вторичные, а вторичные легче, чем первичные. Знание механизма реакции позволяет объяснить этот факт: кислота помогает превращать спирты в короткоживущие промежуточные частицы — карбокатионы.

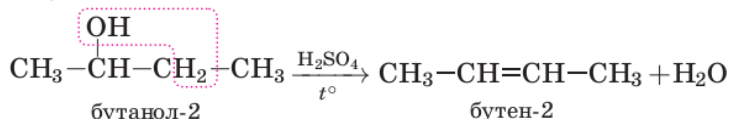


Карбокатионы — это неустойчивые органические ионы с положительным зарядом на атоме углерода. На внешней электронной оболочке атома C^+ в карбокатионе формально уже не 8, а 6 электронов, поэтому карбокатионы — частицы с дефицитом (недостатком) электронов. Соседние алкильные группы, как вы знаете, являются донорами электронов и способны частично гасить электронный дефицит на атоме углерода, несущем положительный заряд. Поэтому ряд

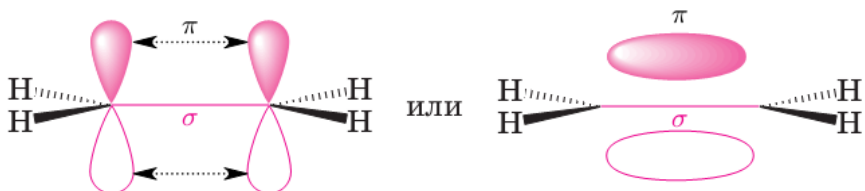
относительной устойчивости карбокатионов такой же, как у радикалов: наиболее устойчивы третичные, затем вторичные и самые неустойчивые — первичные карбокатионы. Карбокатионы способны избавляться от положительного заряда (и связанного с этим дефицита электронов), отщепляя ион водорода H^+ от соседнего атома С. При этом образуется устойчивое нейтральное соединение — алкен.



Теперь понятно, почему образование самого неустойчивого первичного карбокатиона из первичного спирта требует наиболее жестких условий. Кислота в этой реакции не расходуется — она выполняет роль катализатора. Реакции дегидратации спиртов подчиняются правилу Зайцева — вода отщепляется с преимущественным образованием наиболее замещенного алкена. Например, из бутанола-2 получается в основном бутен-2 с двойной связью в середине цепи (но не бутен-1).

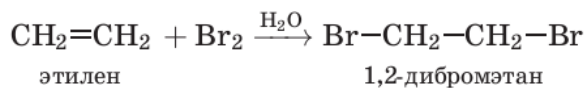


Двойная связь в структурных формулах обозначается двумя одинаковыми черточками, но мы знаем, что это разные по своим свойствам связи: σ -связь и π -связь. Строение двойной связи в молекуле этилена можно изобразить двумя способами.



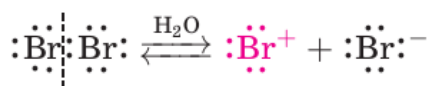
В отличие от насыщенных углеводородов для алкенов характерны не реакции замещения, а реакции присоединения, в которых π -связь полностью разрушается. Электроны π -связи находятся «снаружи» молекулы, поэтому они доступны для атаки активными положительно заряженными частицами — электрофилами (от греч. «электрон» и «фило» — любящие электроны). Например, ионы H^+ , Cl^+ , Br^+ и другие подобные «агрессивные» частицы, с не до конца заполненной электронной оболочкой — электрофилы.

1. Реакции электрофильного присоединения к алкенам. Рассмотрим типичную реакцию электрофильного присоединения брома к этилену.

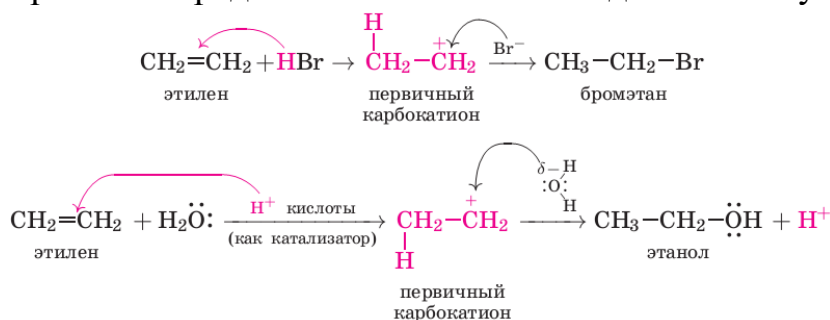


Эта реакция легко идет уже при комнатной температуре. Вода — полярный растворитель. Она взаимодействует с неполярными молекулами Br_2 , поляризует их (т. е. так смещает электронную плотность связи $Br-Br$, что возникают

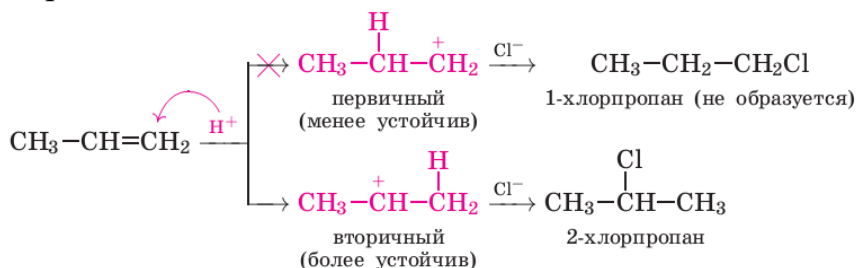
частичные заряды) и в итоге заставляет молекулы брома распадаться не по радикальному, а по ионному типу.



Активным электрофилом здесь является частица Br^+ . Дальнейший механизм реакции упрощенно можно представить как атаку Br^+ по π -связи с образованием карбокатиона $\text{Br}-\text{CH}_2-\text{CH}_2^+$. Карбокатион, в свою очередь, присоединяет ион Br^- с образованием конечного продукта 1,2-дибромэтана. Бромная вода — раствор бурого или буровато-желтого цвета (см. цветной блок: рис. 1). При пропускании через бромную воду газообразного этилена или добавлении любого другого алкена окраска брома исчезает (см. цветной блок: рис. 2). Поэтому обесцвечивание бромной воды служит качественной реакцией на наличие в углеводородах кратных связей. Молекула Br_2 симметрична и после ее присоединения к алкену мы уже не можем знать, какой из атомов брома «работал» электрофилом. Другое дело — молекулы HX (HCl , HBr , HI) и H_2O (в присутствии сильной кислоты): здесь электрофилом всегда является ион водорода H^+ . Он забирает пару электронов π -связи для образования связи $\text{C}-\text{H}$. При этом заряд «+» возникает на соседнем атоме углерода.



В молекуле этилена оба атома углерода при двойной связи равноценны и атакуются электрофилом с образованием одного и того же карбокатиона. В случае более сложных алкенов электрофил (например, ион водорода H^+) всегда присоединяется с образованием наиболее устойчивого карбокатиона. Например, в реакции пропена с HCl образуется 2-хлорпропан и не образуется 1-хлорпропан. Это происходит потому, что промежуточным продуктом реакции образования 1-хлорпропана был бы менее устойчивый первичный карбокатион. Его образование энергетически менее выгодно.



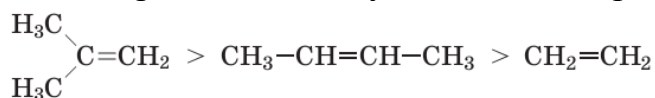
Российский химик В. В. Марковников предложил эмпирическое (основанное на опыте) правило, с помощью которого можно определять направление таких реакций.

ПРАВИЛО МАРКОВНИКОВА При присоединении кислоты по двойной углерод-углеродной связи алкена водород кислоты присоединяется к атому углерода, который несет наибольшее число атомов водорода.

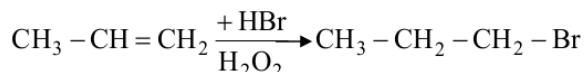
Сегодня правило Марковникова можно сформулировать в современных терминах: Электрофильное присоединение по двойной углерод-углеродной связи протекает через стадию образования наиболее устойчивого карбокатиона. Реакции электрофильного присоединения воды к алкенам, в которых образуются спирты, называют реакциями гидратации алкенов. Они тоже подчиняются правилу Марковникова:



Наиболее легко образуются более устойчивые третичные карбокатионы, за ними следуют вторичные и т. д. Поэтому реакционная способность алкенов в реакциях электрофильного присоединения уменьшается в ряду:

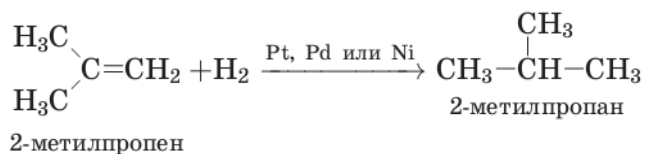


Пероксидный эффект Караша наблюдается при присоединении HBr к непредельным углеводородам в присутствии перекиси водорода:



В этом случае присоединение идет вопреки правилу Марковникова, т.к. реакция протекает по механизму радикального присоединения A_R .

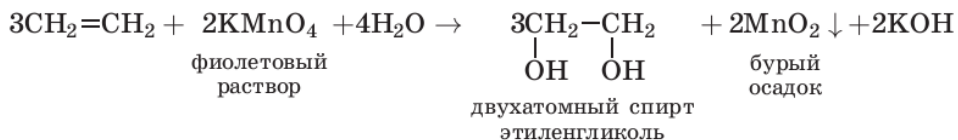
Еще одна реакция присоединения — гидрирование непредельных углеводородов на металлических катализаторах.



Это наиболее удобный способ лабораторного синтеза алканов, однако промышленного интереса такая реакция не представляет, поскольку алканы — менее ценные продукты, чем алкены.

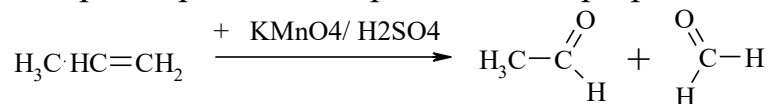
2. Окисление

2.1. В ходе окислительно-восстановительной реакции происходит присоединение двух из четырех атомов кислорода аниона MnO_4^- к π -связи алкена.



Фиолетовый 2% раствор перманганата калия обесцвечивается (также выпадает бурый осадок MnO_2), поэтому реакцию можно использовать для обнаружения кратной связи.

2.2. Взаимодействие с концентрированным раствором перманганата калия в кислой среде – реакция сопровождается разрывом $\text{C}=\text{C}$ связи



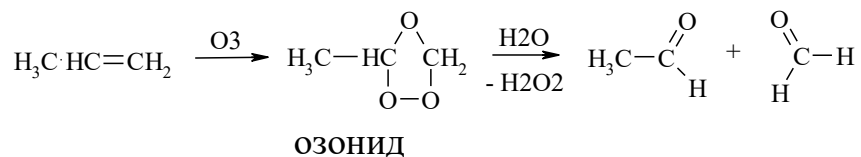
2.3. Каталитическое окисление

на серебряном катализаторе $2\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CH}_2-\text{CH}_2$ (оксид этилена)

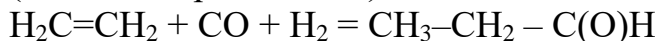


В присутствии солей меди $2\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CH}_3\text{CHO}$ (уксусный альдегид).

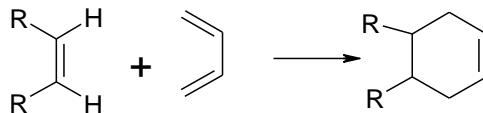
2.4. Окисление озоном – озонолиз



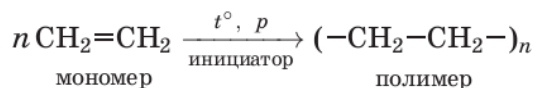
3. Гидроформилирование алкенов (оксосинтез) – получение альдегидов (катализатор - кобальт)



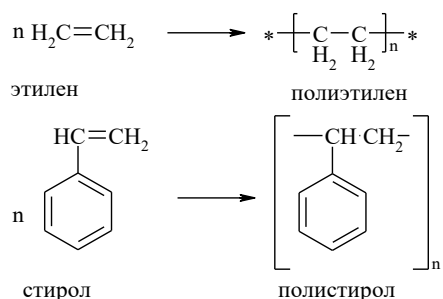
4. Диеновый синтез (реакция Дильса-Альдера) – алкен способен взаимодействовать с сопряженной системой диенов и давать производные циклогексена:



5. Полимеризация – молекулы алкенов способны присоединяться друг к другу, как это происходит в реакции полимеризации этилена.



Исходное вещество для полимеризации называется мономером, а продукт этой реакции — полимером. Индекс n в формуле полимера называется степенью полимеризации (значение n может достигать десятков тысяч).



В результате полимеризации этилена образуются гигантские макромолекулы с молекулярной массой от 30 000 до 800 000 в зависимости от сорта полиэтилена. В промышленных реакторах полиэтилен получают в виде гранул, которые затем направляют на переработку в изделия. В повседневной жизни нас окружает большое количество разнообразных предметов из полиэтилена. Полимеризации подвергается не только этилен, но и его гомологи и галогенпроизводные.

§4. Применение этилена и его производных

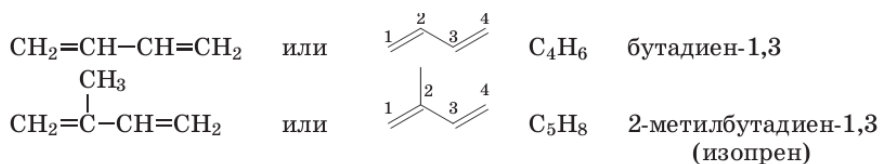
Производство полимеров — чрезвычайно важная область применения этилена и его производных. Алкены играют большую роль и в других сферах — как в промышленности, так и в живой природе. Например, этилен — это гормон растений; он ускоряет созревание плодов, опадание листьев осенью, стимулирует синтез в поврежденных растениях защитных фенольных соединений. Фрагменты алкенов мы встретим в молекулах растительных жиров, феромонов (веществ для внутривидовой сигнализации у животных), душистых веществ. Галогенпроизводные этилена ежегодно производят в мире миллионами тонн. Они применяются как растворители в промышленности, служат исходными веществами для синтеза полимеров и фреонов — легкокипящих жидкостей для холодильной техники.

§5. Строение, изомерия, номенклатура алкадиенов

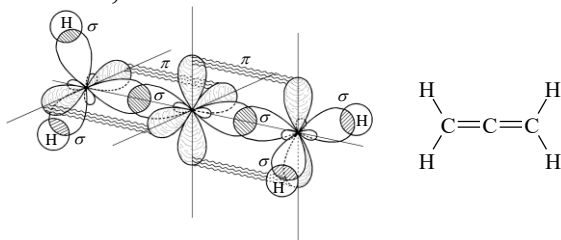
Алкадиены — непредельные углеводороды, содержащие две двойные связи. Общая формула алкадиенов $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$.

Если двойные связи разделены в углеродной цепи двумя или более одинарными связями (например, пентадиен-1,4), то такие двойные связи называются изолированными. 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.

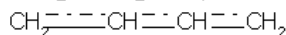
Если двойные связи разделены в цепи только одной s-связью, то их называют сопряженными. Важнейшие представители сопряженных диенов:



Существуют также диены с системой $\text{C}=\text{C}=\text{C}$, называемые аленами: такие двойные связи называют кумулированными. Первый член гомологического ряда — аллен $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$: бесцветный газ с $t_{\text{пл}} = -136,2^\circ\text{C}$ и $t_{\text{кип}} = -34,5^\circ\text{C}$.



Рассмотрим только сопряженные диены, имеющие большое практическое значение. В сопряженных диенах p-электронные облака двойных связей перекрываются между собой и образуют единое p-электронное облако. В сопряженной системе p-электроны уже не принадлежат определенным связям, они делокализованы по всем атомам, поэтому структуру диенов можно изобразить следующим образом (на примере бутадиена):



Пунктирные линии показывают область делокализации электронов и обозначают промежуточный порядок связи между $\text{C}-\text{C}$ и $\text{C}=\text{C}$. Цепь сопряжения может включать большое число двойных связей. Чем она длиннее, тем больше делокализация p-электронов и тем устойчивее молекула.

Для алкадиенов характерны те же виды изомерии, что и для алкенов:

- 1) изомерия углеродного скелета.
- 2) изомерия положения двойных связей
- 3) цис-транс-изомерия.

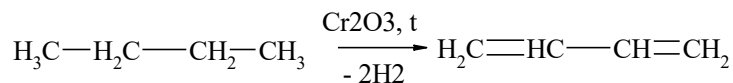
Номенклатура. Главную цепь в диенах выбирают так, чтобы она содержала обе двойные связи, и нумеруют с того конца, при котором сумма номеров положений двойных связей минимальна. В названии соответствующего алкана окончание -ан заменяется на -диен.

§6. Получение и физические свойства алкадиенов

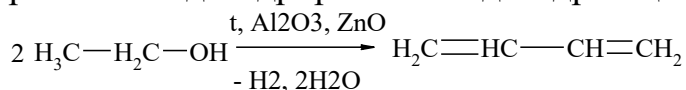
Бутадиен-1,3 — легко сжижающийся газ с неприятным запахом. Изопрен — жидкость с $t_{\text{кип}} 34^\circ\text{C}$.

Получение.

1. Основной промышленный способ получения диенов — **дегидрирование алканов**. Например, бутадиен-1,3 (дивинил) получают из бутана:

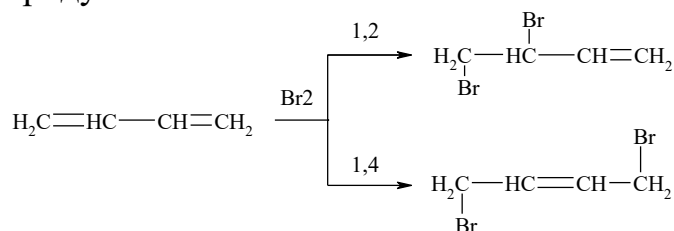


2. Бутадиен-1,3 можно также получать по **реакции Лебедева** путем одновременного дегидрирования и дегидратации этанола:



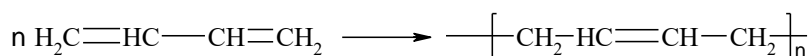
§7. Химические свойства алкадиенов.

Для алкадиенов характерны обычные реакции электрофильного присоединения A_E , свойственные алкенам. 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). Так, присоединение брома к бутадиену может привести к двум продуктам:

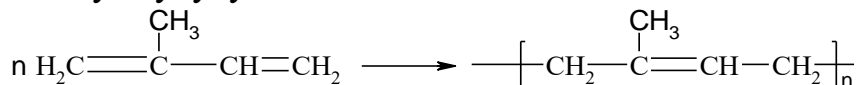


Подбор реагентов и условий реакций позволяет направлять присоединение по любому из двух направлений.

Важнейшее свойство диенов — их способность к полимеризации, которая используется для получения синтетических каучуков. При полимеризации бутадиена-1,3, которая протекает как 1,4-присоединение, получают бутадиеновый каучук:



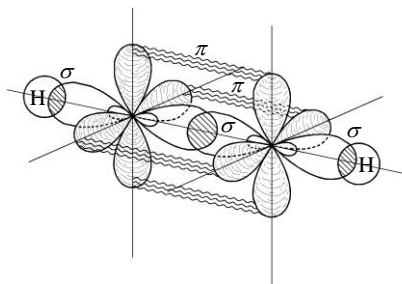
Использование металлоорганических катализаторов в этой реакции позволяет получить каучук с регулярным строением, в котором все звенья цепи имеют цис-конфигурацию. Аналогичная реакция с изопреном дает синтетический изопреновый каучук, который по строению и свойствам близок к природному каучуку:



Основная область применения алкадиенов — синтез каучуков.

§8. Строение, физические свойства, изомерия алкинов

В молекулах алкинов атомы углерода, связанные тройной связью, находятся в sp -гибридном состоянии. В sp -гибридном состоянии атом углерода соединён с двумя атомами. С каждым он образует σ -связь за счёт двух гибридных орбиталей. Два оставшихся p -облака участвуют в образовании двух π -связей с одним из соседей, либо возникает по одной π -связи с каждым из заместителей. Тройная связь включает в себя одну σ - и две π -связи. Так строение ацетилена $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ может быть представлено на рисунке.

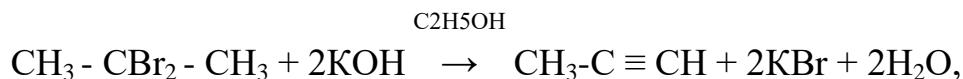
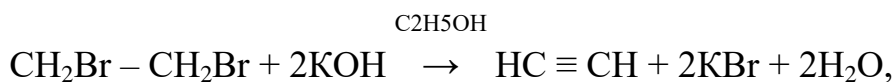


Физические свойства алкинов похожи на свойства алканов и алкенов. При обычных условиях ($\text{C}_2 - \text{C}_4$) — газы, ($\text{C}_5 - \text{C}_{16}$) — жидкости, начиная с C_{17} — твердые вещества. Температуры кипения алкинов выше, чем у соответствующих алкенов. Так, этилен имеет $t_{\text{кип}} = -103^\circ\text{C}$, ацетилен кипит при $-83,6^\circ\text{C}$; пропен и пропин соответственно при -47°C и -23°C .

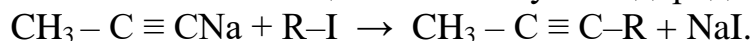
Растворимость низших алкинов в воде несколько выше, чем алкенов и алканов, однако она все же очень мала. Алкины хорошо растворимы в неполярных органических растворителях.

§9. Получение алкинов.

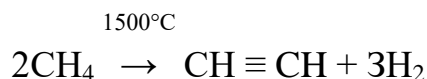
1. **Дегидрогалогенирование.** Общий способ получения алкинов — отщепление двух молекул галогеноводорода от дигалогеналканов, которые содержат два атома галогена либо у соседних, либо у одного атома углерода, под действием спиртового раствора щелочи.



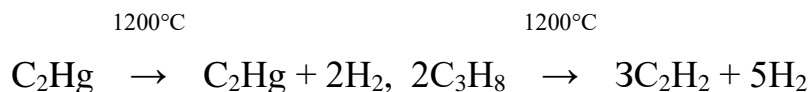
2. **Металлорганический синтез.** Гомологи ацетилена можно также получать, действуя галогеналканами на соли ацетиленовых углеводородов (ацетилениды):



3. 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:



Сырьем в этих способах служит природный газ или нефть.

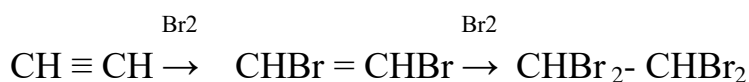
4. В лабораторных условиях ацетилен получают гидролизом карбида кальция:



§10. Химические свойства алкинов. Применение

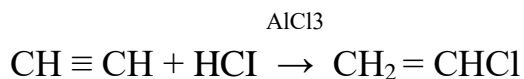
Химические свойства обусловлены наличием в их молекулах тройной связи. Типичными реакциями для ацетилена и его гомологов являются реакции электрофильного присоединения A_E . Отличие алкинов от алкенов заключается в том, что реакции присоединения могут протекать в две стадии. На первой стадии идет присоединение 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.

1. 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:



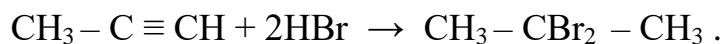
Алкины, так же, как и алкены, обесцвечивают бромную воду.

2. Гидрогалогенирование. Галогеноводороды присоединяются к тройной связи труднее, чем к двойной. Для активации галогеноводорода используют AlCl_3 — сильную кислоту Льюиса. Из ацетилена при этом можно получить винилхлорид (хлорэтен), который используется для получения важного полимера поливинилхлорида.

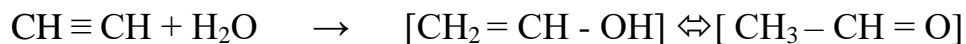


В случае избытка галогеноводорода происходит полное гидрогалогенирование, причем для несимметричных алкинов на каждой стадии присоединение идет по правилу Марковникова, например:





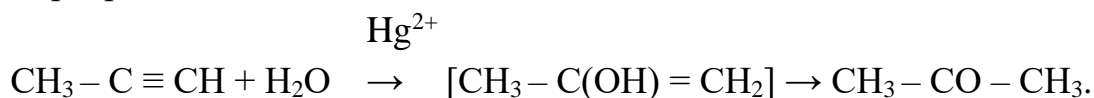
3. **Гидратация.** Присоединение воды к алкинам катализируется солями ртути (II) Hg^{2+} . H^+



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

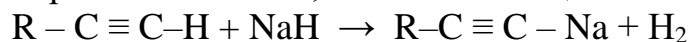
Отличительной чертой енолов является их неустойчивость. В момент образования они изомеризуются в более стабильные карбонильные соединения (альдегиды или кетоны) за счет переноса протона от гидроксильной группы к соседнему атому углерода при двойной связи. При этом σ -связь между атомами углерода разрывается,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

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:

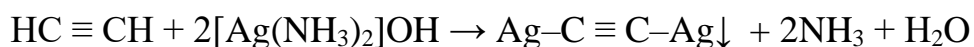


Реакция гидратации алкинов была открыта М.Г. Кучеровым (1881 г.) и носит название реакции Кучерова.

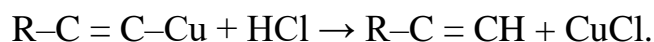
4. **Кислотные свойства.** Особенностью алкинов, имеющих концевую тройную связь, является их способность отщеплять протон под действием сильных оснований, т.е. проявлять слабые кислотные свойства. Возможность отщепления протона обусловлена сильной поляризацией σ -связи: $\equiv \text{C} \leftarrow \text{H}$.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



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.

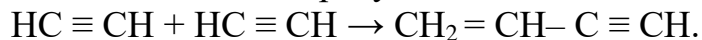


Ацетилениды серебра и меди как соли очень слабых кислот легко разлагаются при действии хлороводородной кислоты с выделением исходного алкина:



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

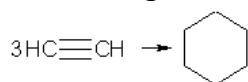
5. Полимеризация. В присутствии катализаторов алкины могут реагировать друг с другом, причем в зависимости от условий образуются различные продукты. Так, под действием водного раствора $CuCl$ и NH_4Cl ацетилен димеризуется, давая винилацетилен:



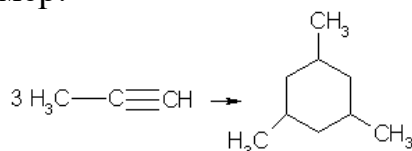
Винилацетилен обладает большой реакционной способностью; присоединяя хлороводород, он образует хлоропрен, используемый для получения искусственного каучука:



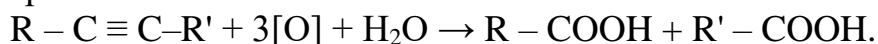
При пропускании ацетилена над активированным углем при $600^\circ C$ происходит тримеризация ацетилена с образованием бензола:



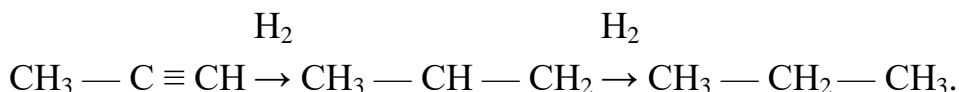
В аналогичные реакции тримеризации могут вступать также и ближайшие гомологи ацетилена, например:



6. Реакции окисления и восстановления. Алкины легко окисляются различными окислителями, в частности перманганатом калия. При этом раствор перманганата калия обесцвечивается, что служит указанием на наличие тройной связи. При окислении обычно происходит расщепление тройной связи, и образуются карбоновые кислоты:



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



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. Хлоропрен также получают из винилацетилена. Ацетилен используется для

сварки (кислородноацетиленовая сварка) металлов, поскольку при его горении развивается высокая температура.

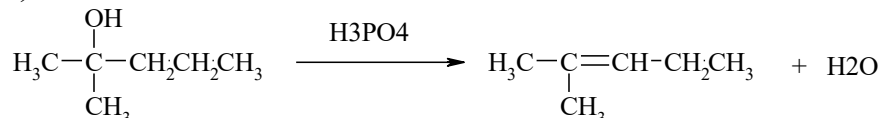
§11. Лабораторная работа «Получение и свойства алкена»

Оборудование: фарфоровая чашка, штатив, конические колбы, стеклянные палочки, плитка, газоотводные трубки, зажимы, пробирки, лучина (спички), тигли, пипетки, синяя лакмусовая бумага.

Реактивы: 2-метилпентанол-2, кислоты: фосфорная (конц, 1:1), соляная (конц), азотная (конц); гидроксид натрия (10%, конц), мыльный раствор, бром (3% в четыреххлористом углероде), бромная вода, перманганат калия (крис. и 1%, 2%, 5% водный раствор), безводный серноокислый натрий, раствор карбоната натрия (10%), баритовая (известковая) вода, сухой хлорид кальция, раствор аммиака (25%), цинк, смесь жидких углеводородов бензин (C5-C11) или керосин (C12-C18), раствор индиго (фуксина).

Опыт 1. Получение 2-метилпентена-2

Наиболее доступный и распространенный способ получения 2-метилпентена-2 – нагревание смеси 2-метилпентанола-2 с концентрированной серной кислотой. 2-Метилпентен-2 получают в пробирке с газоотводной трубкой (рис. 1).



В круглодонной колбе смешивают 10 г (12,5 мл) 2-метилпентанола-2 и 0,5 г (0,3 мл) 85%-ной фосфорной кислоты. Реакционную колбу с помощью насадки Вюрца соединяют с нисходящим холодильником, через рубашку которого пропускают сильную струю холодной воды. Водяной холодильник с помощью аллонжа соединяют с приемником – плоскодонной колбой. Реакционную смесь нагревают на масляной или песчаной бане при 120–130°C до прекращения выделения продукта реакции.

По окончании процесса содержимое приемника переливают в делительную воронку и после отстаивания сливают 2-Метилпентен-2 (верхний слой) в сухую коническую колбу. Для осушения алкена туда же добавляют безводный сернокислый натрий. Через 20–30 мин жидкость становится прозрачной и ее перегоняют. Перегонку ведут на водяной бане. Собирают фракцию, отгоняющуюся в интервале 65–70°C. Выход 5,7 г (70 %).

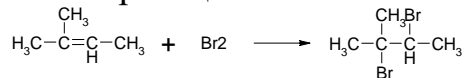
2-Метилпентен-2 – бесцветная жидкость нерастворима в воде и спирте, ткип 67,3°C, d_4^{20} 0.6865.

Опыт 2. Свойства жидких непредельных углеводородов ряда этилена

а) Бромирование (тяга!). В сухую пробирку наливают 1 мл непредельных углеводородов и добавляют по каплям при встряхивании 3% раствор брома в четыреххлористом углероде. Если желтая окраска исчезает медленно, смесь осторожно подогревают в бане с горячей водой.

Напишите уравнение реакции присоединения брома к 2-метилбутену-2 и рассмотрите ее механизм (A_E). Рассчитайте, сколько граммов 3% раствора брома потребуется для бромирования 1г 2-метилбутена-2.

Схема реакции:



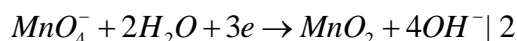
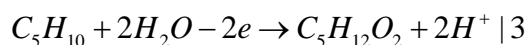
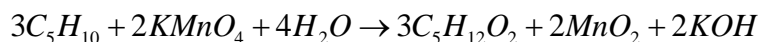
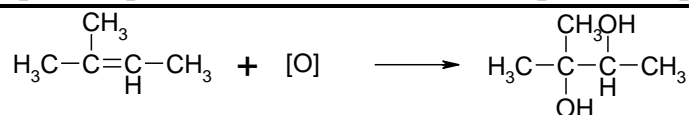
Расчет $m = 76,2$ г 3% р-ра

б) Окисление водным раствором перманганата калия (реакция Вагнера)

В пробирку наливают 1 мл ненасыщенных углеводородов, добавляют 1 мл 10% раствора соды, затем по каплям при встряхивании - 2% раствор перманганата калия. Фиолетовая окраска раствора исчезает, появляется хлопьевидный осадок бурого цвета. Если исчезновение фиолетовой окраски заметить трудно, в смесь опускают полоску фильтровальной бумаги, которая

впитывает лишь раствор, но не осадок. Окраска раствора на фильтровальной бумаге видна отчетливо.

Напишите уравнение реакции окисления 2-метилбутена-2 водным раствором перманганата калия и подберите коэффициенты.

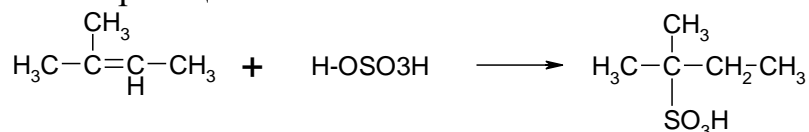


в) Взаимодействие с серной кислотой (конц). В сухую пробирку наливают 1

мл непредельных углеводородов, добавляют 1 мл конц. серной кислоты и взбалтывают смесь в течение нескольких минут. (Вначале осторожно!) Если смесь сильно разогревается, пробирку охлаждают водой. Слой алкена исчезает, смесь приобретает бурую окраску.

Напишите уравнение реакции образования алкилсерной кислоты на примере 2-метил-бутена-2. (Эта реакция используется для очистки предельных углеводородов от примесей непредельных углеводородов.)

Схема реакции

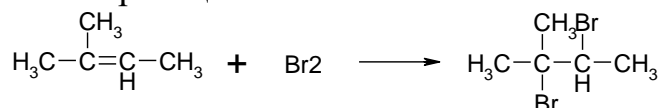


г) Взаимодействие с бромной водой.

В сухую пробирку помещают 5–10 капль бромной воды, затем взбалтывая к ней добавляют по каплям непредельного углеводорода до обесцвечивания бромной воды.

Напишите уравнение реакции взаимодействия алкена с бромом

Схема реакции



Работа 2. Получение и свойства ацетиленовых углеводородов

Оборудование: конические колбы, плитка, зажимы, пробирки, лучина (спички), пи-петки, капельная воронка, цилиндр, фильтровальная бумага, фарфоровые чашки, клеенка.

Реактивы: кислоты: азотная (конц), соляная (конц); карбид кальция, раствор хлорида натрия, хлорид меди, бромная вода, перманганат калия (раствор, крист), аммиак (конц), раствор нитрата серебра (1%), ацетон, солянокислый гидроксилламин (крист), этиловый спирт.

Опыт 1. Получение ацетилена

В пробирку с газоотводной трубкой поместите несколько кусочков карбида кальция и 1 мл воды. Реакция проходит быстро. Выделяющийся ацетилен используют для изучения его свойств. $\text{CaC}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_2 \uparrow + \text{Ca}(\text{OH})_2$

Опыт 2. Физические свойства ацетилена

Цвет **бесцветен**, запах **без запаха (запах карбида)**

Растворение ацетилена в воде.

Ацетилен пропускают через воду в пробирке в течение нескольких минут.

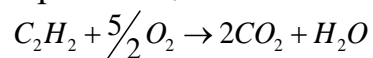
После этого нагревают воду до кипения и к отверстию пробирки подносят зажженную лучинку. Выделяющийся из воды ацетилен вспыхивает.

Цилиндр или пробирку с чистым (без воздуха) ацетиленом опрокидывают отверстием в стакан с подкрашенной холодной водой. При покачивании цилиндра (пробирки) уровень воды в нем заметно поднимается.

Таким образом, ацетилен в воде **Более растворим**, чем метан и этан. Укажите причину **наличие кратной связи**

Растворение ацетилена в ацетоне. Ацетилен хорошо растворяется в ацетоне. В виде такого раствора он и хранится в стальных баллонах (с пористым наполнителем). В пробирку с ацетиленом наливают 3-4 мл ацетона. Пробирку закрывают пробкой, встряхивают несколько раз и опрокидывают в ванну с подкрашенной водой. При опрокидывании и открывании пробки вода поднимается в пробирку.

Опыт 3. Горение ацетилена. Для сжигания ацетилен получают отдельно в пробирке. На конце газоотводной трубки поджигают выделяющийся ацетилен, он горит сильным коптящим пламенем. Если в коптящее пламя ацетилена направить струю воздуха или кислорода из газометра пламя становится ярким, копоть исчезает. Уравнение горения ацетилена:



Объясните причину коптящего пламени ацетилена и подтвердите ее расчетом процентного содержания в нем углерода и водорода.

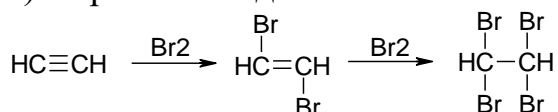
92,3 % углерода, 7,7 % водорода

Опыт 4. Взаимодействие ацетилена с бромной водой и раствором перманганата калия. В одну пробирку налейте 1 мл бромной воды, в другую – столько же раствора перманганата калия. Пропускайте через эти растворы ацетилен.

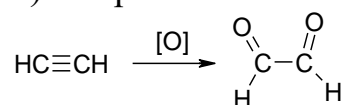
Опишите наблюдаемые явления

Напишите уравнения реакций взаимодействия ацетилена:

а) с бромной водой



б) с перманганатом калия



Так как в результате проведенных реакций наблюдается обесцвечивание растворов бромной воды и перманганата калия.

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ №8.

Тема: Химия ароматических углеводородов (аренов). Бензол и его гомологи.

Учебно-целевые задачи: Изучить ароматические углеводороды.

Перечень практических навыков.

- ✓ самостоятельно работать со справочной и учебной литературой, превращать прочитанное в средство для решения типовых задач;
- ✓ активно использовать номенклатурные правила по органической и неорганической химии и номенклатуру органических и неорганических соединений;
- ✓ на основании периодического закона и строения электронных оболочек атомов прогнозировать свойства и взаимодействие химических элементов и их соединений, применяемых в фармации, и решать соответствующие этим превращениям количественные задачи;
- ✓ проводить простой учебно-исследовательский эксперимент на основе овладения основными приемами техники работ в лаборатории, выполнять расчеты, оформлять результаты, формулировать выводы
- ✓ методикой планирования и проведения эксперимента, включающего синтез и способы идентификации полученных веществ,

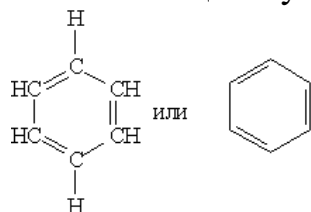
Основные вопросы, предлагаемые для обсуждения.

1. Гомологический ряд алкинов, строение, номенклатура и изомерия.
2. Физические свойства алкинов
3. Способы получения алкинов
4. Химические свойства алкинов.
5. Применение алкинов.

§1. Строение бензола, изомерия, номенклатура гомологов.

Ароматическими углеводородами (аренами) называются вещества, в молекулах которых содержится одно или несколько бензольных колец — циклических групп атомов углерода с особым характером связей.

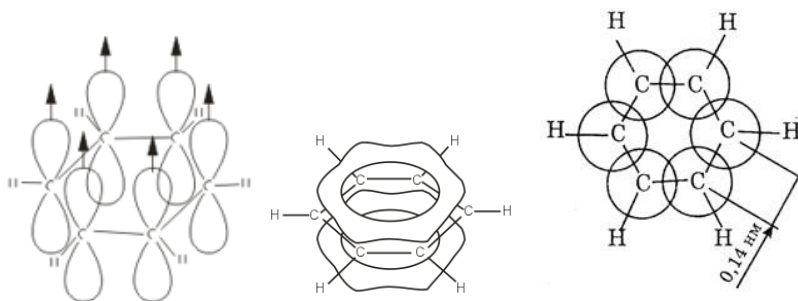
Понятие “бензольное кольцо” требует расшифровки. Для этого необходимо рассмотреть строение молекулы бензола. Первая структура бензола была предложена немецким ученым А. Кекуле:



Эта формула правильно отражает равноценность шести атомов углерода, однако не объясняет ряд особых свойств бензола. Например, несмотря на ненасыщенность, бензол не проявляет склонности к реакциям присоединения: он не обесцвечивает бромную воду и раствор перманганата калия, т. е. не дает типичных для непредельных соединений качественных реакций.

Особенности строения и свойств бензола удалось полностью объяснить только после развития современной квантово-механической теории химических связей. По современным представлениям все шесть атомов углерода в молекуле бензола находятся в sp^2 -гибридном состоянии. Каждый атом углерода образует σ -связи с двумя другими атомами углерода и одним атомом водорода, лежащие в одной плоскости. Валентные углы между тремя σ -связями равны 120° . Таким образом, все шесть атомов углерода лежат в одной плоскости, образуя правильный шестиугольник (σ -скелет молекулы бензола).

Каждый атом углерода имеет одну негибризованную p -орбиталь. Шесть таких орбиталей располагаются перпендикулярно плоскому σ -скелету и параллельно друг другу (см. рис.). Все шесть электронов взаимодействуют между собой, образуя π -систему, не локализованные в пары как при образовании двойных связей, а объединенные в единое π -электронное облако. Таким образом, в молекуле бензола осуществляется круговое сопряжение. Наибольшая электронная плотность в этой сопряженной системе располагается над и под плоскостью σ -скелета.

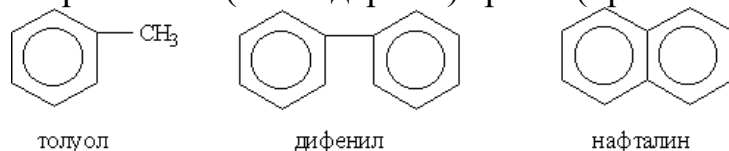


В результате все связи между атомами углерода в бензоле выровнены и имеют длину $0,139\text{нм}$. Эта величина является промежуточной между длиной одинарной связи в алканах ($0,154\text{нм}$) и длиной двойной связи в алкенах ($0,133\text{нм}$). Равноценность связей принято изображать кружком внутри цикла (см. рис. в). Круговое сопряжение дает выигрыш в энергии 150кДж/моль . Эта величина

составляет энергию сопряжения — количество энергии, которое нужно затратить, чтобы нарушить ароматическую систему бензола.

Такое электронное строение объясняет все особенности бензола. В частности, понятно, почему бензол трудно вступает в реакции присоединения, — это привело бы к нарушению сопряжения. Такие реакции возможны только в очень жестких условиях.

Условно арены можно разделить на два ряда. К первому относят производные бензола (например, толуол или дифенил), ко второму — конденсированные (полиядерные) арены (простейший из них — нафталин):



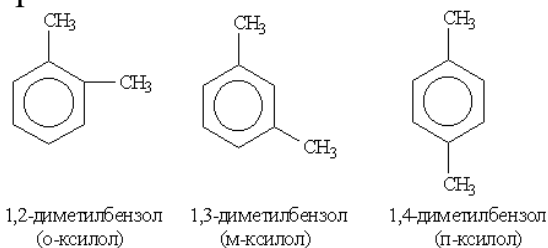
толуол

дифенил

нафталин

Гомологический ряд бензола отвечает общей формуле C_6H_{2n-6} .

Структурная изомерия в гомологическом ряду бензола обусловлена взаимным расположением заместителей в ядре. Монозамещенные производные бензола не имеют изомеров положения, так как все атомы в бензольном ядре равноценны. Дизамещенные производные существуют в виде трех изомеров, различающихся взаимным расположением заместителей.



1,2-диметилбензол
(о-ксилол)

1,3-диметилбензол
(м-ксилол)

1,4-диметилбензол
(п-ксилол)

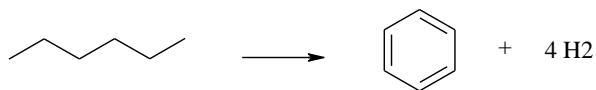
Положение заместителей указывают цифрами или приставками: орто- (*o*-), мета- (*m*-), пара- (*p*-).

Радикалы ароматических углеводородов называют арильными радикалами. Радикал C_6H_5 — называется фенил, а $C_6H_5CH_2$ — бензил.

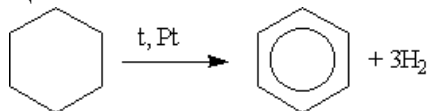
Физические свойства. Первые члены гомологического ряда бензола (например, толуол, этилбензол и др.) — бесцветные жидкости со специфическим запахом. Они легче воды и нерастворимы в ней. Хорошо растворяются в органических растворителях. Бензол и его гомологи сами являются хорошими растворителями для многих органических веществ. Все арены горят коптящим пламенем ввиду высокого содержания углерода в их молекулах.

§2. Способы получения ароматических углеводородов.

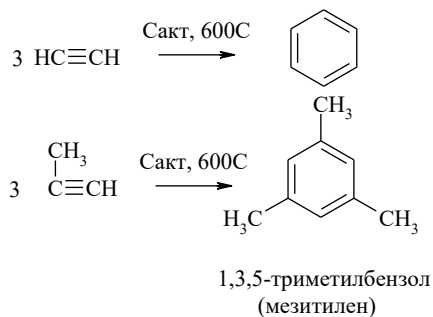
1. Получение из алифатических углеводородов. При пропускании алканов с неразветвленной цепью, имеющих не менее шести атомов углерода в молекуле, над нагретой платиной или оксидом хрома происходит дегидроциклизация — образование арена с выделением водорода:



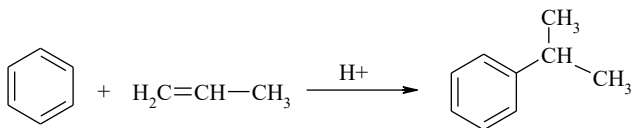
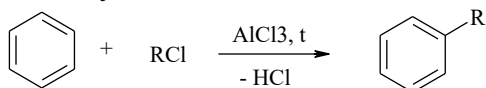
2. Дегидрирование циклоалканов. Реакция происходит при пропускании паров циклогексана и его гомологов над нагретой платиной:



3. Получение бензола тримеризацией ацетилена и его гомологов.

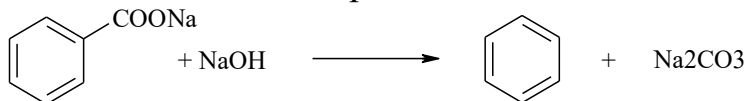


4. Получение гомологов бензола по реакции Фриделя—Крафтса.



изопропилбензол (кумол)

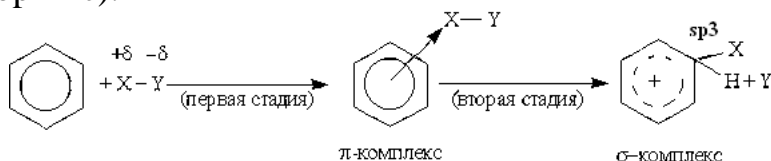
5. Сплавление солей ароматических кислот со щелочью:



§3. Химические свойства

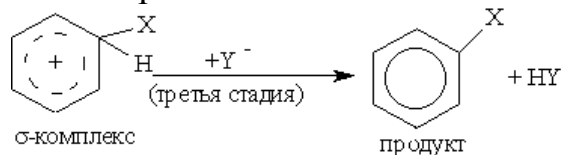
Обладая подвижной шестеркой π -электронов, ароматическое ядро является удобным объектом для атаки электрофильными реагентами. Этому способствует также пространственное расположение π -электронного облака с двух сторон плоского σ -скелета молекулы.

1. Для аренов наиболее характерны реакции, протекающие по механизму электрофильного замещения, обозначаемого символом S_E (от англ. substitution electrophilic).



Механизм электрофильного замещения можно представить следующим образом. Электрофильный реагент XY (X является электрофилом) атакует электронное облако, и за счет слабого электростатического взаимодействия образуется неустойчивый π -комплекс. Ароматическая система при этом еще не нарушается. Эта стадия протекает быстро. На второй, более медленной стадии формируется ковалентная связь между электрофилом X и одним из атомов углерода кольца за счет двух π -электронов кольца. Этот атом углерода переходит из sp^2 - в sp^3 -гибридное состояние. Аromaticность системы при этом нарушается. Четыре оставшиеся π -электрона распределяются между пятью другими атомами углерода, и молекула бензола образует карбокатион, или σ -комплекс.

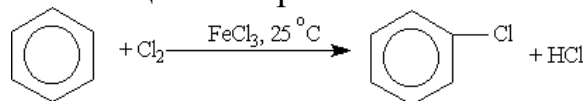
Нарушение ароматичности энергетически невыгодно, поэтому структура σ -комплекса менее устойчива, чем ароматическая структура. Для восстановления ароматичности происходит отщепление протона от атома углерода, связанного с электрофилом (третья стадия). При этом два электрона возвращаются в π -систему и тем самым восстанавливается ароматичность:



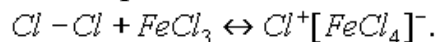
Реакции электрофильного замещения широко используются для синтеза многих производных бензола.

К реакциям S_E относятся:

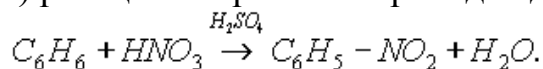
1.1. *Галогенирование*. Бензол не взаимодействует с хлором или бромом в обычных условиях. Реакция может протекать только в присутствии катализаторов — безводных $AlCl_3$, $FeCl_3$, $AlBr_3$. В результате реакции образуются галогенозамещенные арены:



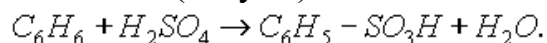
Роль катализатора заключается в поляризации нейтральной молекулы галогена с образованием из нее электрофильной частицы:



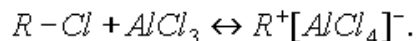
1.2. *Нитрование*. Бензол очень медленно реагирует с концентрированной азотной кислотой даже при сильном нагревании. Однако при действии так называемой нитрующей смеси (смесь концентрированных азотной и серной кислот) реакция нитрования проходит достаточно легко:



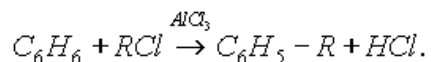
1.3. *Сульфирование*. Реакция легко проходит под действием “дымящей” серной кислоты (олеума):



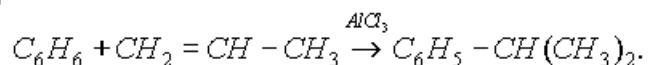
1.4. *Алкилирование по Фриделю—Крафтсу.* В результате реакции происходит введение в бензольное ядро алкильной группы с получением гомологов бензола. Реакция протекает при действии на бензол галогеналканов RCl в присутствии катализаторов — галогенидов алюминия. Роль катализатора сводится к поляризации молекулы RCl с образованием электрофильной частицы:



В зависимости от строения радикала в галогеналкане можно получить разные гомологи бензола:



1.5. *Алкилирование алкенами.* Эти реакции широко используются в промышленности для получения этилбензола и изопропилбензола (кумола). Алкилирование алкенами проводят в присутствии катализатора AlCl₃ или минеральной кислоты. Механизм реакции сходен с механизмом предыдущей реакции:

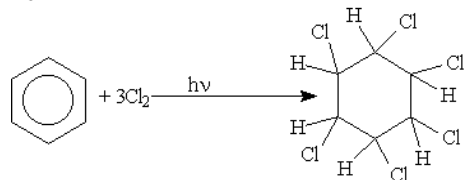


Все рассмотренные выше реакции протекают по механизму электрофильного замещения S_E.

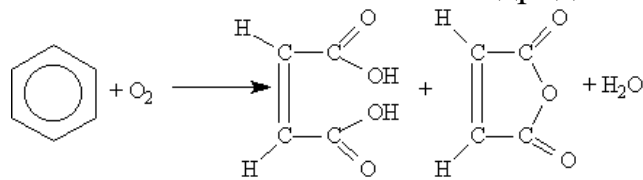
Реакции присоединения к аренам приводят к разрушению ароматической системы и требуют больших затрат энергии, поэтому протекают только в жестких условиях.

2. Реакции с потерей ароматичности

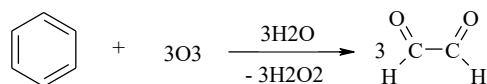
2.1. *Радикальное галогенирование.* Взаимодействие паров бензола с хлором протекает по радикальному механизму только под воздействием жесткого ультрафиолетового излучения. При этом бензол присоединяет три молекулы хлора и образует твердый продукт — гексахлорциклогексан (гексахлоран) C₆H₆Cl₆:



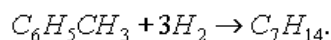
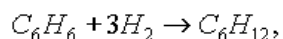
2.2. *Окисление кислородом воздуха.* По устойчивости к действию окислителей бензол напоминает алканы. Только при сильном нагревании (400 °C) паров бензола с кислородом воздуха в присутствии катализатора V₂O₅ получается смесь малеиновой кислоты и ее ангидрида:



2.3. *Озонирование.* Подобно алкенам, бензол подвергается озонированию с разрывом связей:

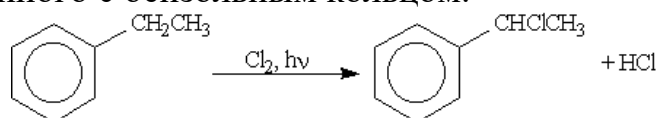


2.4. *Гидрирование*. Реакция присоединения водорода к аренам идет при нагревании и высоком давлении в присутствии металлических катализаторов (Ni, Pt, Pd). Бензол превращается в циклогексан, а гомологи бензола — в производные циклогексана:

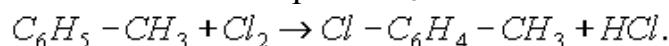


3. **Химические свойства гомологов бензола**. Гомологи бензола имеют целый ряд особых химических свойств, связанных со взаимным влиянием алкильного радикала на бензольное кольцо, и наоборот.

3.1. *Реакции в боковой цепи*. По химическим свойствам алкильные радикалы подобны алканам. Атомы водорода в них замещаются на галоген по свободно-радикальному механизму. Поэтому в отсутствие катализатора при нагревании или УФ-облучении идет радикальная реакция замещения в боковой цепи. Влияние бензольного кольца на алкильные заместители приводит к тому, что замещается всегда атом водорода у атома углерода, непосредственно связанного с бензольным кольцом.

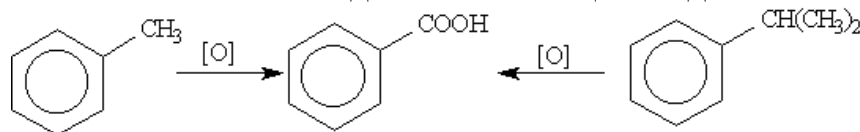


Замещение в бензольном кольце возможно только по механизму S_E в присутствии катализатора AlCl_3 :

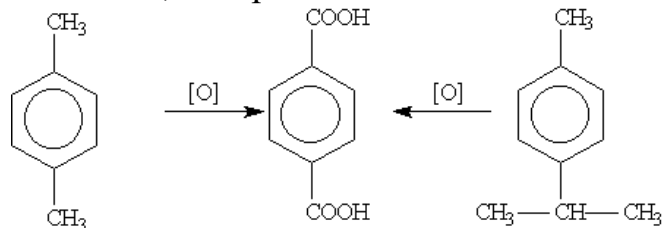


3.2. *Окисление*. При действии на гомологи бензола перманганата калия и других сильных окислителей боковые цепи окисляются. Какой бы сложной ни была цепь заместителя, она разрушается, за исключением атома углерода, который окисляется в карбоксильную группу.

Гомологи бензола с одной боковой цепью дают бензойную кислоту:



Гомологи, содержащие две боковые цепи, дают двухосновные кислоты:



Правила ориентации (замещения) в бензольном кольце.

Важнейшим фактором, определяющим химические свойства молекулы, является распределение в ней электронной плотности. Характер распределения зависит от взаимного влияния атомов.

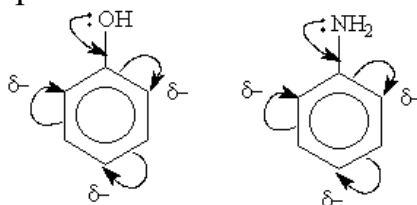
В молекулах, имеющих только σ -связи, взаимное влияние атомов осуществляется через индуктивный эффект. В молекулах, представляющих собой сопряженные системы, проявляется действие мезомерного эффекта.

Влияние заместителей, передающееся по сопряженной системе π -связей, называется мезомерным (М) эффектом.

В молекуле бензола π -электронное облако распределено равномерно по всем атомам углерода за счет сопряжения. Если же в бензольное кольцо ввести какой-нибудь заместитель, это равномерное распределение нарушается и происходит перераспределение электронной плотности в кольце. Место вступления второго заместителя в бензольное кольцо определяется природой уже имеющегося заместителя.

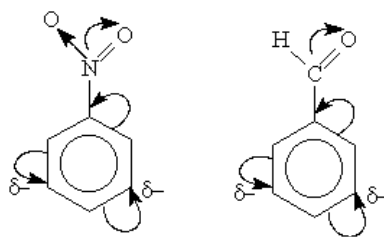
Заместители подразделяют на две группы в зависимости от проявляемого ими эффекта (мезомерного или индуктивного): электронодонорные и электроноакцепторные.

Электронодонорные заместители проявляют +М- и +I-эффект и повышают электронную плотность в сопряженной системе. К ним относятся гидроксильная группа –ОН и аминогруппа –NH₂. Неподделенная пара электронов в этих группах вступает в общее сопряжение с π -электронной системой бензольного кольца и увеличивает длину сопряженной системы. В результате электронная плотность сосредоточивается в орто- и пара-положениях:



Алкильные группы не могут участвовать в общем сопряжении, но они проявляют +I-эффект, под действием которого происходит аналогичное перераспределение π -электронной плотности.

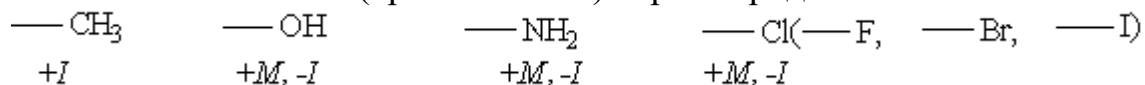
Электроноакцепторные заместители проявляют –М-эффект и снижают электронную плотность в сопряженной системе. К ним относятся нитрогруппа –NO₂, сульфогруппа –SO₃H, альдегидная –CHO и карбоксильная –COOH группы. Эти заместители образуют с бензольным кольцом общую сопряженную систему, но общее электронное облако смещается в сторону этих групп. Таким образом, общая электронная плотность в кольце уменьшается, причем меньше всего она уменьшается в мета-положениях:



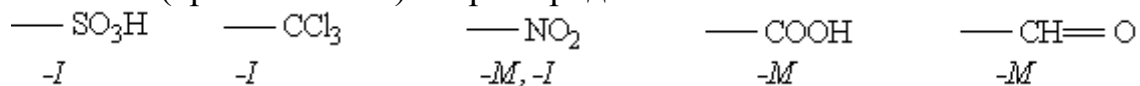
Полностью галогенизированные алкильные радикалы (например, $-\text{CCl}_3$) проявляют $-I$ -эффект и также способствуют понижению электронной плотности кольца.

Закономерности преимущественного направления замещения в бензольном кольце называют правилами ориентации.

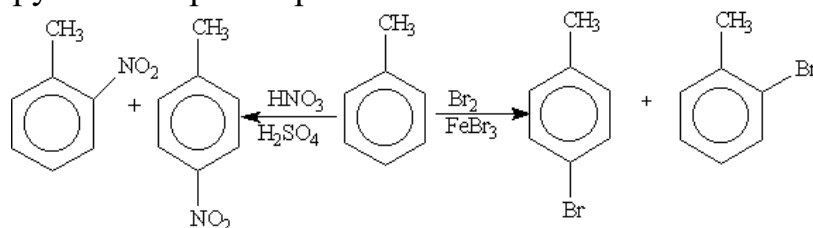
Заместители, обладающие $+I$ -эффектом или $+M$ -эффектом, способствуют электрофильному замещению в орто- и пара-положениях бензольного кольца и называются заместителями (ориентантами) первого рода:



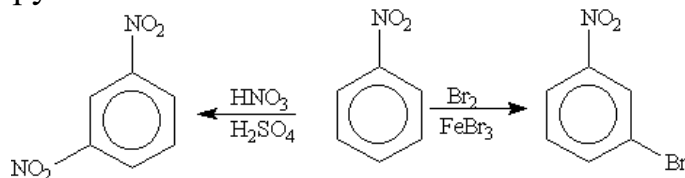
Заместители, обладающие $-I$ -эффектом или $-M$ -эффектом, направляют электрофильное замещение в мета-положения бензольного кольца и называются заместителями (ориентантами) второго рода:



Так, толуол, содержащий заместитель первого рода, нитруется и бромруется в пара- и орто-положения:



Нитробензол, содержащий заместитель второго рода, нитруется и бромруется в мета-положение:



Помимо ориентирующего действия заместители оказывают влияние и на реакционную способность бензольного кольца: ориентанты 1-го рода (кроме галогенов) облегчают вступление второго заместителя; ориентанты 2-го рода (и галогены) затрудняют его.

Применение. Бензол и его гомологи применяются как химическое сырье для производства лекарств, пластмасс, красителей, ядохимикатов и многих других органических веществ. Широко используются как растворители. Бензол в качестве добавки улучшает качество моторного топлива.

§4. Лабораторная работа «Получение и свойства бензола и алкилбензолов»

Оборудование: стаканы, плитка, газоотводные трубки, лед, фильтровальная бумага, тигель, термометр, пробки со стеклянными трубками, водяная баня, хлоркальцевая трубка, синяя лакмусовая бумажка.

Реактивы: кислоты: азотная (конц), серная (конц, 2н), соляная (10%), бензойная; активированный уголь, карбид кальция, натронная известь (смесь гидроксида натрия и оксида кальция), хлорид кальция (гранулы), хлорид алюминия (крист, безв), бромная вода, перманганат калия (раствор), йод (крист), алюминий, железные опилки, формалин, жир или растительное масло; растворители: спирт, эфир, бензол, толуол, ксилол, стирол, хлороформ.

Опыт 1. Растворимость бензола

В три различные пробирки наливают по 1-2 мл воды, спирта, эфира. К жидкостям добавляют по равному числу капель бензола. Пробирки встряхивают и ставят в штатив. Отмечают где он растворяется: в воде нет, в спирте да, в эфире да.

Опыт 2. Бензол как растворитель

В одну пробирку наливают 1 мл бензола, в другую столько же воды. В пробирки помещают по маленькому кусочку жира (или растительного масла), взбалтывают и наблюдают, где растворился жир. На лист фильтровальной бумаги наносят каплю чистого бензола и рядом каплю раствора жира в бензоле. Бензол испаряется полностью, от капли раствора остается жирное пятно.

Опыт 3. Горение бензола

В тигель (фарфоровую чашку) налейте по 1 мл бензола и подожгите его. Появляется коптящее пламя. Рассчитайте элементный состав бензола (углерод составляет 92,3 %, водород 7,7%) и используйте его для объяснения коптящего пламени.

Опыт 4. Отношение бензола к бромной воде и раствору перманганата калия
Исходя из структурной формулы бензола можно предположить, что он будет обесцвечивать бромную воду и перманганат калия. В пробирку наливают 1-2 мл бензола и затем немного бромной воды. Смесь взбалтывают. Обесцвечивания не происходит. (Почему? Запишите.) Бром переходит в верхний слой бензола и окрашивает его. (Оранжевый)

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ №9

Тема: Взаимосвязь между основными классами органических соединений (Работа в группах)

Учебно-целевые задачи: Ознакомиться с явлениями взаимного превращения

углеводородов.

Перечень практических навыков.

- ✓ самостоятельно работать со справочной и учебной литературой, превращать прочитанное в средство для решения типовых задач;
- ✓ активно использовать номенклатурные правила по органической и неорганической химии и номенклатуру органических и неорганических соединений;
- ✓ на основании периодического закона и строения электронных оболочек атомов прогнозировать свойства и взаимодействие химических элементов и их соединений, применяемых в фармации, и решать соответствующие этим превращениям количественные задачи;
- ✓ проводить простой учебно-исследовательский эксперимент на основе овладения основными приемами техники работ в лаборатории, выполнять расчеты, оформлять результаты, формулировать выводы
- ✓ методикой планирования и проведения эксперимента, включающего синтез и способы идентификации полученных веществ,

Основные вопросы, предлагаемые для обсуждения.

1. Генетическая взаимосвязь между предельными и непредельными углеводородами
2. Генетическая взаимосвязь с ароматическими углеводородами

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ №10

Тема: Итоговая работа №5

Учебно-целевые задачи: Контроль знаний по части раздела 3

Перечень практических навыков.

- ✓ самостоятельно работать со справочной и учебной литературой, превращать прочитанное в средство для решения типовых задач;
- ✓ активно использовать номенклатурные правила по органической и неорганической химии и номенклатуру органических и неорганических соединений;
- ✓ на основании периодического закона и строения электронных оболочек атомов прогнозировать свойства и взаимодействие химических элементов и их соединений, применяемых в фармации, и решать соответствующие этим превращениям количественные задачи;
- ✓ проводить простой учебно-исследовательский эксперимент на основе овладения основными приемами техники работ в лаборатории, выполнять расчеты, оформлять результаты, формулировать выводы
- ✓ методикой планирования и проведения эксперимента, включающего синтез и способы идентификации полученных веществ,

Основные вопросы, предлагаемые для обсуждения.

1. Строение углеводородов. Типы гибридизации атома углерода. Виды изомерии.
2. Методы получения алканов
3. Химические свойства насыщенных углеводородов
4. Методы получения алкенов и алкадиенов.
5. Окисление алкенов.
6. Взаимодействие алкенов с галогенами, галогеноводородами, хлорноватистой кислотой. Правило Марковникова.
7. Реакция гидрирования алкенов. Катализаторы гидрирования. Понятие "степень окисления" в органической химии.
8. Ацетиленовые углеводороды: номенклатура, получение, химические свойства.
9. Методы синтеза 1,3-бутадиена и изопрена. Полимеризация 1,3-диенов (каучук, гуттаперча).
10. Методы получения циклоалканов.
11. Геометрия циклоалканов.
12. Химические свойства циклоалканов. Теория напряжения Байера.
13. Бензол. История открытия. Строение и ароматичность. Источники получения. Гомологи бензола.
14. Правило Хюккеля. Ароматичность. Типы ароматических соединений.
15. Механизм электрофильного замещения в ароматическом ряду. σ - и π -Комплексы.
16. Факторы, определяющие ориентацию электрофильного замещения в монозамещенных бензола.
17. Ориентация электрофильного замещения в дизамещенных бензола.
18. Орто-пара-ориентанты и механизм их электронного взаимодействия с бензольным ядром.
19. Мета-ориентанты и механизм их электронного взаимодействия с бензольным ядром.
20. Алкилирование и ацилирование бензола по Фриделю-Крафтсу.
21. Реакции нитрования и галогенирования бензола.
22. Сульфирование и сульфохлорирование бензола. Применение арилсульфохлоридов в органическом синтезе.
23. Реакции галогенирования и окисления боковой цепи в ароматическом ряду.
24. Реакции окисления и восстановления бензольного кольца.