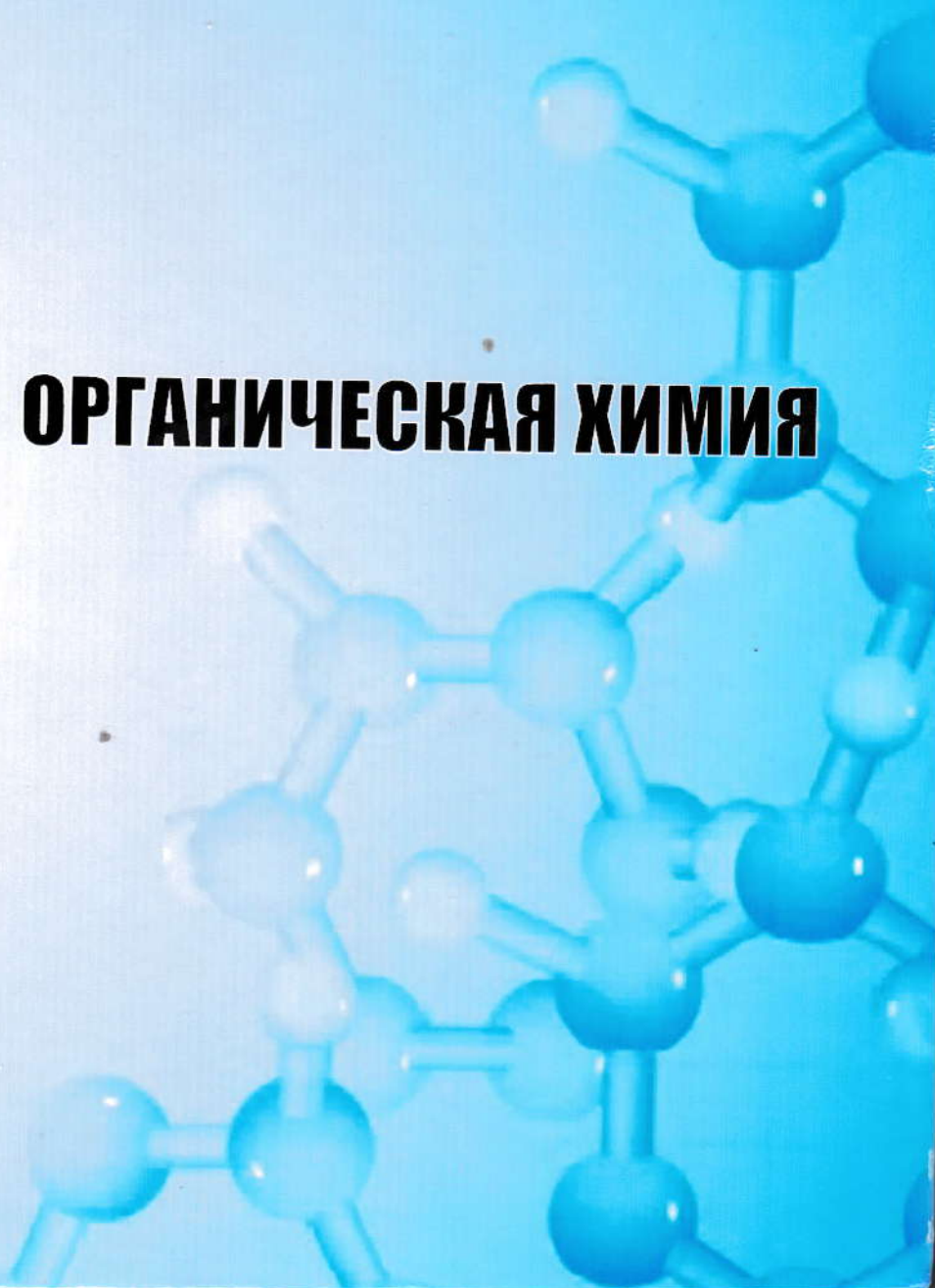


О.Э.ЗИЯДУЛЛАЕВ

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ



347
3-15

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ,
НАУКИ И ИННОВАЦИЙ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН

ЧИРЧИКСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ

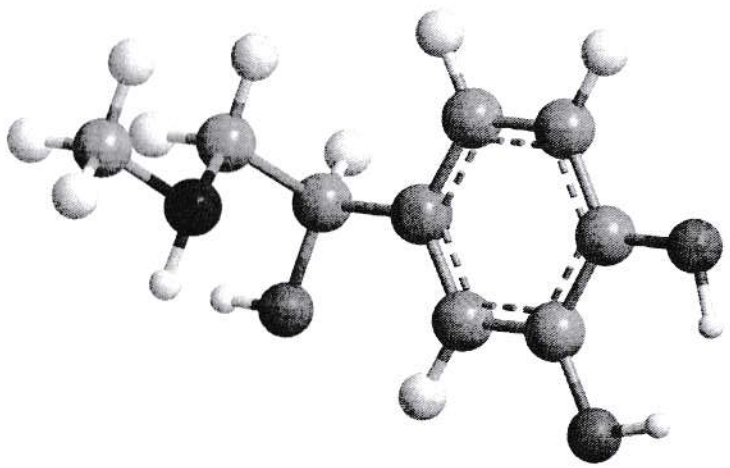
О.Э.ЗИЯДУЛЛАЕВ

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

учебник

направление подготовки: 60110800-химия

-14279/73-



Чирчик 2024

ту
ий

те
зя
их
и,
В
и
ля.
ля
их
с

в.,
и
эй
лй
но
об
и
ии
ма
ри
сь
ар,

ую
в
тее
ва,
об
ин
де

УДК-547
КБК-24.2
3-75

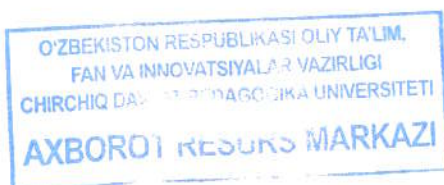
О.Э. Зиядуллаев/Органическая химия/ Учебник./ Чирчик
«Olmaliq kitob business». 2024 г. 292 стр.

Органическая химия может быть определена также как химия углеводов и их производных (Карл Шорлеммер). Хотя такое определение более четко отражает содержание предмета органической химии, оно также не дает возможности провести резкую границу между органическими и неорганическими веществами. Так как в природе все явления взаимосвязаны, то естественно, что грубое отсечение одной отрасли науки от другой невозможно: между смежными науками существуют естественные диалектические переходы. На границе между органическими и неорганическими соединениями находятся такие вещества как сода, сероуглерод, мочеви́на, оксид углерода(IV) и т. д., которые можно с равным правом рассматривать как органические, так и неорганические соединения.

ISBN 978-9910-780-20-2

© О.Э. Зиядуллаев, 2024 г.

© «Olmaliq kitob business», 2024 г.



ВВЕДЕНИЕ

Органическая химия изучает соединения углерода и поэтому органическую химию называют также химией соединений углерода.

Место органической химии в ряду других наук определяется не только ее соседством с неорганической химией. Изучая сложные органические вещества животных и растительных организмов, играющие важную роль в их жизнедеятельности, органическая химия тесно соприкасается с биологией. В пограничной между этими двумя науками области возникла и успешно развивается новая молодая наука — биологическая химия. Наконец, вследствие все более расширяющегося в настоящее время применения физических методов исследования органических веществ, теснее становится связь органической химии с физической химией и физикой.

Органическая химия как наука оформилась в начале XIX в., однако знакомство человека с органическими веществами и применение их для практических целей началось еще в глубокой древности. Первой известной кислотой был уксус или водный раствор уксусной кислоты. Древним народам было известно брожение виноградного сока, они знали примитивный способ перегонки и применяли его для получения скипидара; галлы и германцы знали способы варки мыла; в Египте, Галлии и Германии умели варить пиво. В Индии, Финикии и Египте было весьма развито искусство крашения тканей и других материалов при помощи органических веществ. Древние народы пользовались такими органическими веществами как масла, жиры, сахар, крахмал, камедь, смолы, индиго и др.

В начале XIX века были попытки отделить органическую химию от неорганической на основании глубоких отличий в свойствах веществ. Органические вещества, как правило, более сложны, они менее устойчивы, чем минеральные (горение дерева, масла, прогоркание масел, окисление вина в уксус и т.д.). Йёнс Якоб Берцелиус еще в 1806 году впервые употребил термин "органическая химия", а в 1827 году он писал, что "В живой природе элементы повинуются иным законам, чем в безжизненной".

Он предложил теорию, согласно которой органические вещества не могут образовываться под влиянием обычных физических и химических сил, но требуют для своего образования особой "жизненной силы" ("vis vitalis"). Это учение, известное под именем теории витализма, утверждало, что химики могут готовить новые органические вещества из других органических веществ, но из минеральных этого сделать невозможно.

Однако в 1824 году ученик Берцелиуса Фридрих Вёлер получил щавелевую кислоту путем нагревания с водой типично минерального вещества дициана.

Правда, ни он, ни ученый мир не смогли увидеть принципиального значения этого факта. В 1828 году Велер показал, что неорганическое вещество – циановокислый аммоний – при нагревании превращается в органическое вещество – мочевины.

Несмотря на то, что факт получения мочевины без участия живого организма не мог поколебать убеждения виталистов, реакция имеет большое значение как первая реакция органического синтеза и она считается началом синтетической органической химии. В 1845 году Адольф Кольбе из древесного угля, хлора, серы и воды получил другое органическое вещество – уксусную кислоту:

В 1861 году Александр Михайлович Бутлеров в результате обработки полимера формальдегида известковой водой осуществил синтез метиленитана $C_6H_{12}O_6$ – вещества, относящегося к классу сахаров, в 1862 году Марселен Бертелло из угля и водорода получил ацетилен.

ГЛАВА 1

КЛАССИФИКАЦИЯ, НОМЕНКЛАТУРА И ИЗОМЕРИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

1.1. Классификация органических соединений

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

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

Ациклические соединения содержат открытую цепь атомов углерода.

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


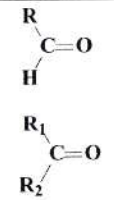
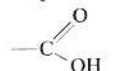
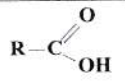
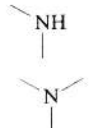
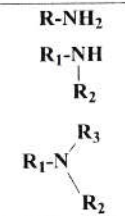
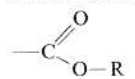
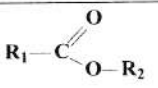
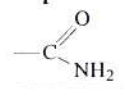
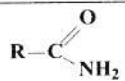
Гетероциклические соединения содержат циклы, включающие, наряду с атомами углерода, один или несколько гетероатомов.

По природе функциональных групп органические соединения делят на классы (табл. 1.).

Таблица 1

Основные классы органических соединений

Функциональная группа	Класс соединений	Общая формула
Отсутствует	Углеводороды	R-H
Галоген- -F, -Cl, -Br, -I (-Hal)	Галогенпроизводные	R-Hal Ar-Hal
Гидроксильная -OH	Спирты и фенолы	R-OH Ar-OH
Алкоксильная -OR	Простые эфиры	R-O-R

Карбонильная 	Альдегиды и кетоны	
Карбоксильная 	Карбоновые кислоты	
Нитро- -NO ₂	Нитросоединения	R-NO ₂
Амино- -NH ₂ 	Амины	
Алкоксикарбонильная 	Сложные эфиры	
Карбоксамидная 	Амиды карбоновых кислот	
Тиольная -SH	Тиолы	R-SH
Сульфо- -SO ₃ H	Сульфокислоты	R-SO ₃ H

1.2. Номенклатура органических соединений

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

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

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

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

Углеводородный радикал – остаток формульного обозначения углеводорода со свободными валентностями (табл. 2).

Таблица 2

Названия алканов и алкильных радикалов, принятых систематической номенклатурой IUPAC

Алкан	Название	Алкильный радикал	Название
CH ₄	Метан	CH ₃ -	Метил
CH ₃ CH ₃	Этан	CH ₃ CH ₂ -	Этил
CH ₃ CH ₂ CH ₃	Пропан	CH ₃ CH ₂ CH ₂ -	Пропил

		$\text{CH}_3\text{-CH-CH}_3$	Изопропил
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	н-Бутан	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}$	н-Бутил
		$\text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{-CH}_3$	втор-Бутил
$\text{CH}_3\text{-CH-CH}_3$ CH_3	Изобутан	$\text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{-}$ CH_3	Изобутил
		$\text{CH}_3\text{-C-CH}_3$ CH_3	трет-Бутил
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	н-Пентан	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}$	н-Пентил
$\text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{-CH}_3$ CH_3	Изопентан	$\text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ CH_3	Изопентил
		$\text{CH}_3\text{-C-CH}_2\text{-CH}_3$ CH_3	трет-Пентил
CH_3 $\text{CH}_3\text{-C-CH}_3$ CH_3	Неопентан	CH_3 $\text{CH}_3\text{-C-CH}_2\text{-}$ CH_3	Неопентил

Характеристическая группа – функциональная группа, связанная с родоначальной структурой или входящая в ее состав (табл. 3).

Таблица 3

**Названия характеристических групп
(перечислены в порядке убывания старшинства)**

Группа	Названия	
	в префиксе	в суффиксе
$-(\text{C})\text{OON}^*$	-	-овая кислота
$-\text{COOH}$	Карбокси-	карбоновая кислота
$-\text{SO}_3\text{H}$	Сульфо-	-сульфоновая кислота
$-(\text{CH})=\text{O}$	Оксо-	-аль
$-\text{CHO}$	Формил-	-карбальдегид

$>(\text{C})=\text{O}$	Оксо-	-он
$-\text{OH}$	Гидрокси-	-ол
$-\text{SH}$	Меркапто-	-тиол
$-\text{NH}_2$	Амино-	-амин
$-\text{OR}^{**}$	Алкокси-, арокси-	-
$-\text{F}, -\text{Cl}, -\text{Br}, -\text{I}$	Фтор-, хлор-, бром-, иод-	-
$-\text{NO}_2$	Нитро-	-

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

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

При составлении названия последовательно выполняют следующие правила:

1. Определяют старшую характеристическую группу и указывают ее обозначение в суффиксе (табл. 3).
2. Определяют родоначальную структуру по следующим критериям в порядке падения старшинства:
 - а) содержит старшую характеристическую группу;
 - б) содержит максимальное число характеристических групп;
 - в) содержит максимальное число кратных связей;
 - г) имеет максимальную длину.

Родоначальную структуру обозначают в корне названия в соответствии с длиной цепи или размером цикла: С1 – «мет», С2 – «эт», С3 – «проп», С4 – «бут», С5 и далее – корни греческих числительных.

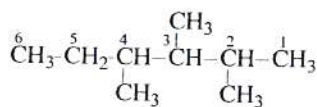
Определяют степень насыщенности и отражают ее в суффиксе: «ан» – нет кратных связей, «ен» – двойная связь, «ин» – тройная связь.

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

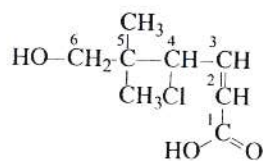
Устанавливают умножающие префиксы – «ди», «три», «тетра», указывающие число одинаковых структурных

элементов (при перечислении заместителей в алфавитном порядке не учитываются).

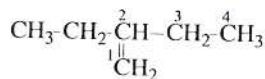
Проводят нумерацию родоначальной структуры так, чтобы старшая характеристическая группа имела наименьший порядковый номер. Локанты (цифры) ставят перед названием родоначальной структуры, перед префиксами и перед суффиксами:



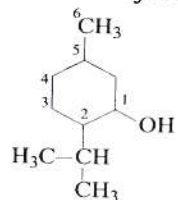
2,3,4-триметилгексан



6-гидрокси-5,5-диметил-4-хлор-2-гексеновая кислота



2-этил-1-бутен

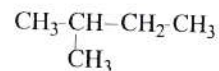


3-изопропил-5-метил-1-циклогексанол

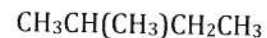
Рациональная номенклатура используется для названий простых моно- и бифункциональных соединений и некоторых классов природных соединений. Основу названия составляет название данного класса соединений или одного из членов гомологического ряда с указанием заместителей. В качестве локантов, как правило, используются греческие буквы.

1.3. Способы изображения углеродного скелета

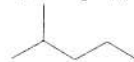
В литературе используются различные способы написания формул органических соединений. Например, молекулу изопентана (2-метилбутана) можно написать при помощи структурной формулы, показывающей порядок связи атомов в молекуле:



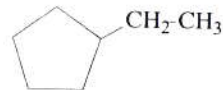
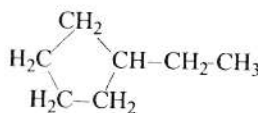
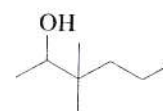
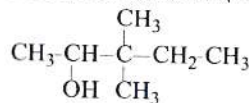
Можно представить её с помощью сокращенной структурной формулы



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



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



1.4. Изомерия органических соединений

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

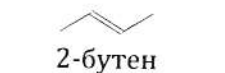
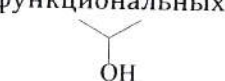
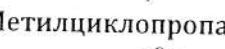
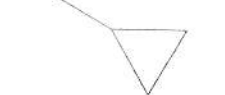
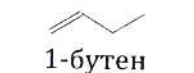
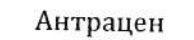
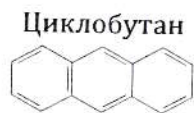
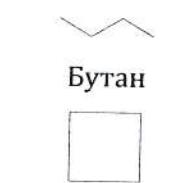
Изомеры – это вещества, имеющие одинаковый состав и молекулярную массу, но разные физические и химические свойства. Различия в свойствах изомеров обусловлены различиями в их химическом или пространственном строении.

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

Различают два вида изомерии: структурную и пространственную.

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

Структурные изомеры могут отличаться:
 - по строению углеродного скелета - отражают строение углеродной цепи:



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

Таблица 4

C ₅ H ₁₀		
алкен	циклоалканы	
CH ₃ -CH=CH-CH ₂ -CH ₃		
2-пентен	циклопентан	метилциклобутан

C ₂ H ₆ O		C ₃ H ₆ O	
спирт	простой эфир	альдегид	кетон

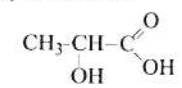
CH ₃ -CH ₂ -OH	CH ₃ -O-CH ₃	CH ₃ -CH ₂ -C(=O)-H	CH ₃ -C(=O)-CH ₃
этанол	диметиловый эфир	пропаналь	пропанон

C ₆ H ₆		C ₃ H ₆ O ₂	
арен	непредельный углеводород	кислота	сложный эфир
	H ₂ C=CH-C≡C-CH=CH ₂	CH ₃ -CH ₂ -C(=O)-OH	CH ₃ -C(=O)-O-CH ₃
бензол	1,5-гексадиен-2-ин	пропионовая кислота	метилацетат

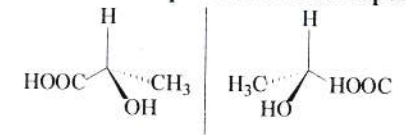
Изомеры, которые отличаются друг от друга пространственным расположением атомов в молекуле, называют пространственными изомерами.

Пространственная изомерия (или стереоизомерия) включает типы:

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

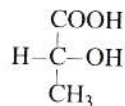


Такую молекулу никакими вращениями в пространстве невозможно совместить с ее зеркальным отображением:

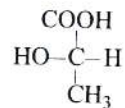


Зеркальная плоскость

Для изображения таких молекул на плоскости используют проекции Фишера:



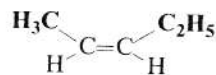
D-молочная кислота



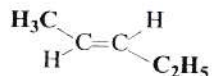
L-молочная кислота

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

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

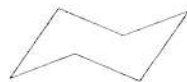


цис-2-пентен



транс-2-пентен

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



“кресло”



“ванна”

ГЛАВА 2

ХИМИЧЕСКИЕ СВЯЗИ, ОБРАЗУЮЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ МОЛЕКУЛЫ

Основная особенность, условно отличающая органическую химию от неорганической, заключается в природе химических связей, образующих органические соединения. в настоящее время в химической литературе наиболее часто встречаются следующие виды химических связей (ХС): ионная, ковалентная, донорно-акцепторная и комплексная. Наиболее существенно различие между ионной и ковалентной связями. Определение донорно-акцепторной и комплексной связей не является строгим, и этими понятиями объединяют разнообразные внутри- и межмолекулярные взаимодействия.

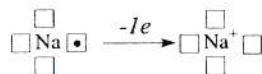
Неорганические молекулы содержат по большей части ионные связи, которые образуются за счет кулоновских сил притяжения частиц с противоположными зарядами. Ионная связь не имеет направления, и один ион может быть одновременно связан с несколькими противоположными ионами, причем сила взаимного притяжения определяется величиной зарядов и расстоянием между ними. Именно такая химическая связь и определяет свойства неорганических соединений. Поэтому при рассмотрении свойств этих соединений вполне допустимо пренебречь другими видами химических связей.

Напротив, органические соединения образованы полностью (или преимущественно) при участии так называемых ковалентных связей (КС), строение и свойства которых очень разнообразны. Поэтому изучение строения и свойств органических веществ в первую очередь основано на оценке характера ковалентных связей и их взаимодействия в органической молекуле.

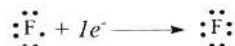
2.1. Заполнение электронных оболочек с образованием ионов

Образование ионов и молекул имеет своей целью создание заполненной электронной оболочки. Для атомов первой и

второй групп периодической системы предпочтительным вариантом является передача электронов верхней оболочки другим более электроотрицательным атомам. При этом завершенной оказывается предыдущая электронная оболочка.



Для атомов седьмой группы главной подгруппы наиболее характерен акцепторный вариант заполнения электронной оболочки.



Ионизация атомов средних групп должна приводить к ионам с большей величиной отрицательного заряда. Так, при ионизации атомов 6-й группы - кислорода и серы - должны получаться анионы с зарядом (2-): O^{2-} и S^{2-} . Из курса общей химии хорошо знаком сульфид-анион (S^{2-}), в то время как «оксид»-анион малоизвестен. Этот факт находится в противоречии с двумя важнейшими понятиями общей химии: во-первых, более высокой электроотрицательностью кислорода (то есть большей способностью притягивать электроны) в сравнении с атомом серы; во-вторых, стремлением атомов к заполнению электронной оболочки. С точки зрения этих положений, O-атом должен бы легче образовать ион в сравнении с серой. Более высокая стабильность сульфид-иона объясняется меньшей концентрацией электронной плотности на нем. При заполнении третьей электронной оболочки S-атома образуется сульфид-ион (S^{2-}) большего размера (атомный радиус $r = 0,170$ нм, рис. 1) в сравнении с оксид-ионом O^{2-} (заполнена вторая оболочка, $r = 0,126$ нм).



O^{2-} ($r = 0,126$ нм)



S^{2-} ($r = 0,170$ нм)

Рис. 1. Сравнительные размеры сульфид- и оксид-ионов

Известно, что концентрация заряда (+ или -) на поверхности — энергетически невыгодный процесс. Заряд стремится к равномерному распределению по поверхности, что приводит к снижению его концентрации. Снижение концентрации заряда (или электронной плотности) приводит к снижению энергии заряженной системы (каковой является и ион). Ясно, что сульфид-анион стабильнее оксид-иона и, следовательно, образуется гораздо легче. Заряд (2-), таким образом, оказывается чрезмерно большим для атома второго периода.

В этом примере мы впервые встречаемся со значимым фактором стабилизации (снижения энергии) молекулы или иона — уменьшением концентрации заряда (или электронной плотности) — делокализацией.

Делокализация электронной плотности (или заряда +) является, пожалуй, наиболее важным фактором, определяющим стабильность микрочастицы (молекулы или иона) и легкость ее образования.

2.2. Обобществленные пары электронов.

Ковалентная связь

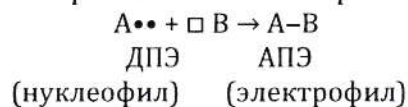
Атомы N и с менее электроотрицательны, чем O-атом, и понятно, что ионы N^{3-} , C^{4-} , C^{4+} еще менее стабильны, чем оксид-ион. Таким образом, ожидать их образования не следует. Для атомов промежуточных групп существует другой способ заполнения верхних электронных оболочек, который состоит в обобществлении электронных пар двумя (или несколькими) атомами. Такая обобществленная пара электронов называется ковалентной связью. Понятие «обобществленная» означает,

что эта пара электронов принадлежит одновременно каждому из атомов, вступивших в связь.

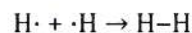
Существует два способа образования ковалентной связи. Первый: оба атома являются донорами электронов (по одному от каждого атома). Каждый из атомов содержит незаполненную АО ($1e^-$). Это гомогенный способ образования связи. Обобществленную электронную пару изображают линией, соединяющей связанные атомы. Такие химические формулы называются структурами Льюиса.



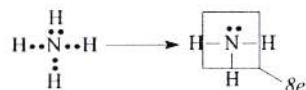
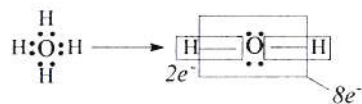
Другой способ обобществления пары электронов состоит в том, что один атом является донором пары электронов (ДПЭ или нуклеофил), другой атом – ее акцептором (АПЭ или электрофил). Это гетерогенный способ образования связи.



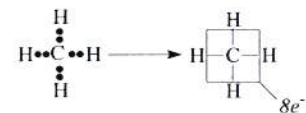
Независимо от способа образования ковалентной связи, ее пара электронов принадлежит одновременно обоим связанным атомам. Например, два атома водорода образуют молекулу H_2 , и оказывается, что каждому из атомов водорода принадлежит пара электронов, то есть оболочка каждого из них завершена.



Атомы второго периода стремятся образовать восьмиэлектронную структуру, что можно проиллюстрировать следующими примерами:



Конфигурация электронного состояния реагирующего атома углерода отличается от основного состояния (на основании периодического закона).



Таким образом, для атома второго периода A заполненная верхняя оболочка ($8e^-$) выглядит одним из способов: 4 неподеленные пары электронов (НП), 3 неподеленных пары и 1 ковалентная связь, 2 неподеленных пары и 2 КС, 1 неподеленная пара и 3 КС и, наконец, — 4 КС. Возможные варианты электронных состояний и примеры приведены в табл. 5.

В таблице 5 приведены некоторые ионные формы, не соответствующие приведенной выше схеме образования ковалентных связей: NH_4^+ , H_3O^+ , $H-O^-$, NH_2^- и др. Их образование легко проследить в реакциях присоединения и отщепления протона:

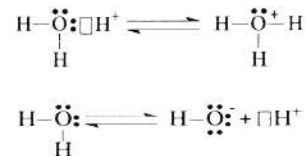
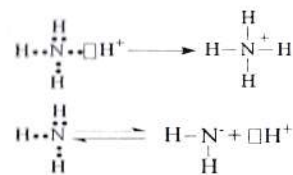


Таблица 5

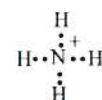
Возможные варианты электронных состояний

Вид заполненной оболочки	Формальная схема	Соединение
4 неподеленные пары e^-	$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \end{array}$	F^-
Неподеленные пары e^- +1 ковалентная связь	$B-\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \end{array}$	$H-F, H-O^\cdot$
2 неподеленные пары e^- и 2 ковалентные связи	$B-\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \end{array} = D$ $B \equiv \begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \end{array} A$	$H-O-H, NH_2^\cdot$ $H_2C=O$
1 неподеленная пара e^- и 3 ковалентные связи	$\begin{array}{c} D \\ \\ B-\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \end{array} - E \\ \\ B-\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \end{array} = D \\ \\ B \equiv \begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \end{array} A \end{array}$	NH_3, H_3O^+ $HO-N=O$ $H-C \equiv N$
4 ковалентные связи	$\begin{array}{c} D \\ \\ B-\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \end{array} - E \\ \\ F \end{array}$	$CH_4, CCl_4, CH_2Cl_2,$ NH_4^+ +
	$B = \begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \end{array} A - E$ $ $ D	$H_2C=CH_2$
	$B = A = D$ $B \equiv A = D$	$CO_2, H_2C=C=O$ $HC \equiv CH$

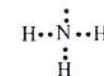
Видно, что во всех примерах атомы второго периода (N и O) содержат заполненную электронную оболочку. Заряд атома, принадлежащего к основной подгруппе, можно рассчитать следующим образом:

заряд атома № группы - число его условно «собственных» электронов.

При этом условно «собственными» электронами считаются электроны неподеленных пар и по одному электрону в каждой ковалентной связи атома. Таким образом, заряд на N-атоме молекулы аммиака формально равен нулю, в катионе NH_4^+ формальный заряд расположен на атоме азота:

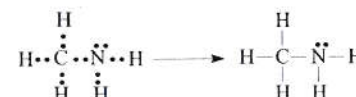
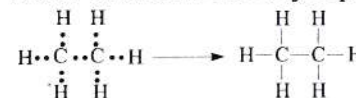


$$\text{Заряд атома (N)} = 5 - (1+1+1) = +1$$

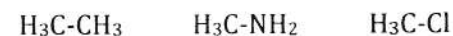


$$\text{Заряд атома (N)} = 5 - (1+1+1) = 0$$

Используя приведенные правила образования общих (или поделенных) электронных пар — ковалентных связей, легко можно построить более сложные молекулярные структуры:



Такой способ изображения молекулы называется полной структурной формулой соединения. Часто способ написания формулы изображают в упрощенном виде: атомы водорода и связанные с ними атомы объединяют в группы и не изображают неподеленные электронные пары:



Уже из приведенных примеров видно, что существуют «одновалентные» группы, образующие ковалентные связи по гомогенному способу: NH_2 , CH_3 , H_3C-CH_3 . С участием ковалентных связей образуются и более сложные молекулы, содержащие разнообразные атомные группировки.

Пара электронов, обобществленная атомами (ковалентная связь), обладает рядом особенных свойств и характеристик, которые необходимо знать для того, чтобы уметь оценить их влияние на строение и свойства молекулы или сложного иона.

**ОБРАЗОВАНИЕ, СВОЙСТВА И КОНФИГУРАЦИЯ
КОВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ**

3.1. Образование молекулярных орбиталей из атомных орбиталей

При сближении двух атомов их верхние (заполняемые) атомные орбитали приходят во взаимодействие (пересечение), называемое перекрыванием АО. в результате такого перекрывания две ао превращаются в две молекулярные орбитали (МО), неравные по энергии (рис. 2).

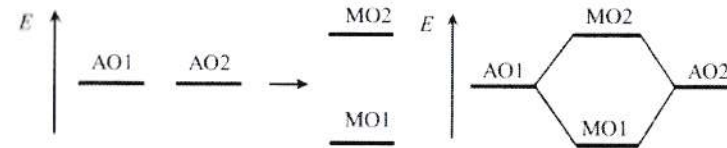


Рис. 2. Энергия молекулярных орбиталей, образующихся из АО

Схема образования ковалентной связи по гомогенному (слева) и гетерогенному (справа) способам имеют следующий вид (рис. 3).

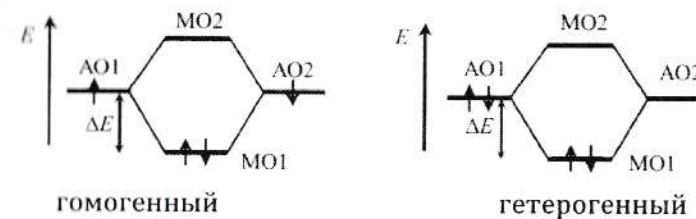


Рис. 3. Способы образования ковалентной связи

При заполнении парой электронов орбитали MO1 выделяется энергия ΔE . Конечное состояние (связанные атомы) содержит меньше энергии и более выгодно, чем исходные несвязанные атомы. заполнение MO1 приводит к

Свойства и характеристики ковалентных связей можно разделить на структурные, электронные и энергетические. Структурные характеристики включают взаимное расположение атомов в молекуле, электронные — распределение электронной плотности между атомами, а энергетические — энергию молекулы. Важно помнить, что любая молекулярная конструкция самопроизвольно стремится к минимуму внутренней энергии, поэтому и внутримолекулярное распределение электронной плотности и взаимное расположение атомов тесно связаны с энергетическим состоянием органического соединения. Рассмотрим ковалентные связи со всех трех точек зрения и начнем это рассмотрение с процесса образования КС.

образованию ковалентной связи, и она называется связывающей МО ($MO_{св}$). При заполнении верхней MO_2 происходит поглощение энергии, и связывание атомов становится нецелесообразным с энергетической точки зрения. поэтому MO_2 называют разрыхляющей (MO^*). таким образом, ковалентная связь — это занятая орбиталь $MO_{св}$.

3.2. Конфигурация связывающих и разрыхляющих молекулярных орбиталей

На наиболее простом примере перекрытия двух s -АО проследим образование $MO_{св}$ и MO^* и их конфигурацию. Волновые функции образующихся молекулярных орбиталей $\psi_{MO_{св}}$ и ψ_{MO^*} имеют следующий вид:

$$\psi_{MO_{св}} = \psi_{AO1} + \psi_{AO2}$$

$$\psi_{MO^*} = \psi_{AO1} - \psi_{AO2}$$

Строение большой группы МО можно достаточно точно представить в виде линейной комбинации взаимодействующих атомных орбиталей (метод ЛКАО). Легко представить вид графиков функций $\psi_{MO_{св}}$ и ψ_{MO^*} , полученных линейной комбинацией значений $\psi_{AO1} \pm \psi_{AO2}$ (рис. 2).

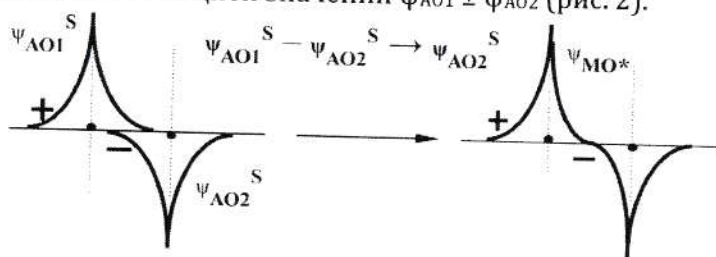


Рис. 2. Образование МО методом ЛКАО

Для функций $\psi_{MO_{св}}$ и ψ_{MO^*} можно определить формы молекулярных орбиталей и их энергии (рис. 3).

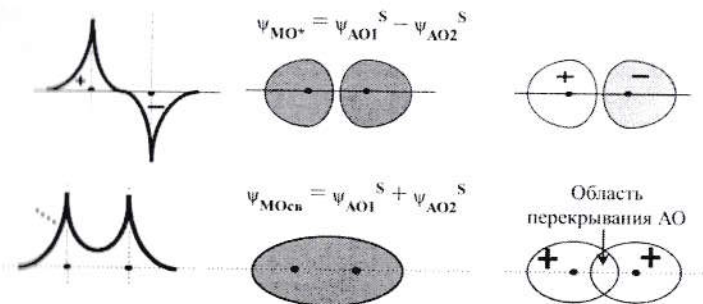


Рис. 3. Конфигурации $MO_{св}$ и MO^* взаимодействующих s -АО

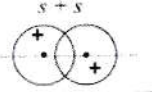
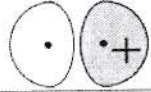
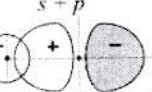
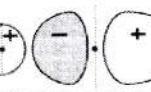
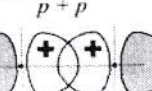
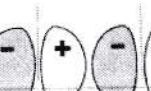
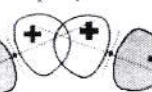
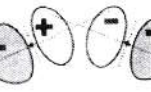
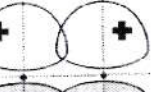
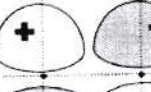


Видно, что более энергоемкая разрыхляющая молекулярная орбиталь MO^* содержит плоскость разрыва (рис. 3) в отличие от $MO_{св}$. С появлением узловых плоскостей энергия орбитали возрастает.

3.3. Способы перекрытия атомных орбиталей и виды ковалентных связей

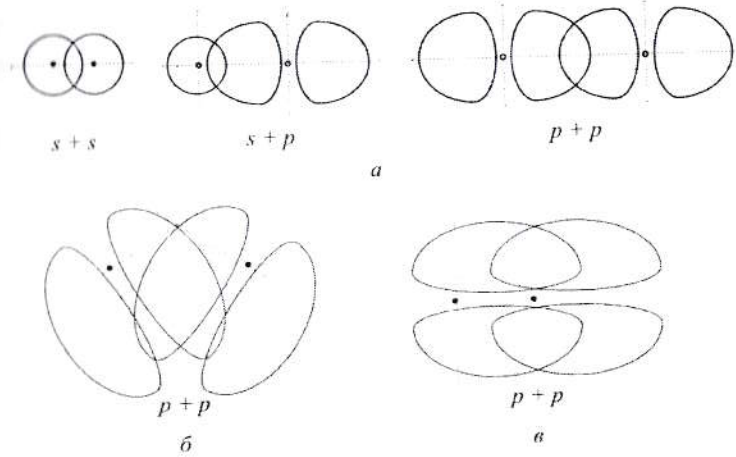
Возможны различные способы перекрытия атомных орбиталей, которые приводят к образованию ковалентных связей по различным механизмам. Самым очевидным является случай, когда область перекрытия ао расположена на прямой, соединяющей ядра связанных атомов. Такой вариант называется σ -перекрытием, а КС — σ -связью. образование σ -связи возможно при фронтальном взаимодействии s -АО и s -АО, s - и p -АО, p -АО и p -АО. Однако для двух p -атомных орбиталей возможны и другие способы перекрытия (табл. 6).

Таблица 6

Способы перекрывания s- и p-атомных орбиталей

Способы перекрывания	МО ^{св}	МО*
σ-	$s+s$ 	
	$s+p$ 	
	$p+p$ 	
τ-	$p+p$ 	
π-	$p+p$ 	
	$p+p$ 	

Другой способ (p + p)-взаимодействия является видоизменением σ-перекрывания, когда область перекрывания АО не лежит на прямой, соединяющей ядра. такая КС называется τ-связью (рис. 14, б). Третий вариант (p + p)-взаимодействия имеет две области перекрывания АО, из которых ни одна не лежит на прямой, соединяющей ядра. такая МО^{св}, занятая парой электронов, называется π-связью (рис. 4, в). видно, что область перекрывания АО τ- и π-МО^{св} меньше, чем для σ-МО^{св}. Формы связывающих молекулярных орбиталей σ-, τ- и π-связей изображены на рис. 4.

Рис. 4. Конфигурации σ-, τ- и π-МО^{св}: а — σ-связь; б — τ-связь; в — π-связь

3.4. Энергия и длина ковалентной связи

Рассмотрим образование КС в процессе сближения атомов (рис. 5). В начале процесса перекрывание АО невелико и снижение энергии МО^{св} незначительно. При дальнейшем сближении ядер атомы притягиваются, область перекрывания до увеличивается, и энергия МО^{св} снижается далее. Однако в определенный момент сближения силы взаимного отталкивания ядер становятся существенными, и энергия МО^{св} резко возрастает. Минимальное значение энергии МО^{св} существует в условиях равновесия сил притяжения атомов и отталкивания их ядер. Эта точка соответствует наиболее стабильному состоянию молекулы. Отклонение величины межъядерного расстояния l от l_0 менее выгодно из-за повышения энергии молекулы. Максимальная величина ΔE, выделяющаяся при образовании КС, является энергией связи, а межъядерное расстояние l_0 — длиной КС. видно, что энергия КС — мера стабильности связи: чем больше ΔE, тем труднее ее разрушить.

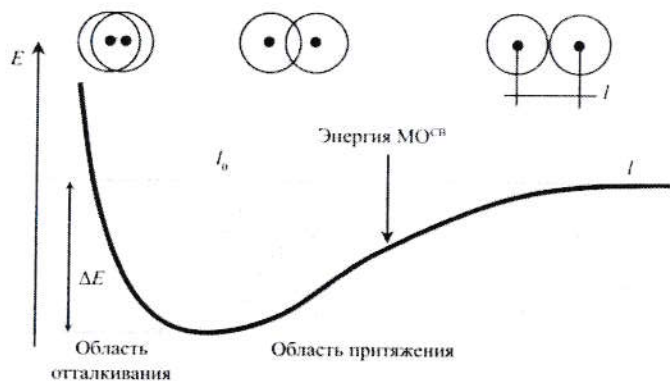


Рис. 5. Изменение энергии $MO^{св}$ при сближении атомов

Видно, что длина КС (l) и ее энергия (E) — величины взаимосвязанные: расстояние между связанными ядрами соответствует минимуму энергии молекулы. Энергия и длина ковалентной связи являются важными энергетическими и структурными характеристиками молекулы. Различным видам ковалентной связи соответствует свой диапазон длин и энергий КС. в табл. 7 приведены величины энергии ковалентных связей и их длин.

Таблица 7

Средние значения длины и энергии КС

Вид ковалентной связи	$l, 10^{-9}$ м (нм)	$E, \text{кДж/моль}$
C-H (σ)	0,107-0,110	358-415
N-H (σ)	0,101	388
C-C (σ)	0,153	345-355
C-N (σ)	0,147	288-314
C-O (σ)	0,141	365-380
C=C ($\sigma + \pi$)	0,135	610-627
C=O ($\sigma + \pi$)	0,121	723-756

Считают, что чем больше область равновесного перекрывания АО, тем больше энергия соответствующей КС. Из данных табл. 4 видно, что энергия σ -связи больше, чем связей π

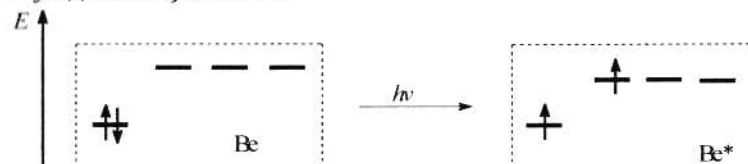
и т. так, энергия связи C=C ($\sigma + \pi$) меньше удвоенной энергии σ -связи C-C. Очевидно, что σ -связи образуются в первую очередь, и только в системе кратных (двойных и тройных) связей появляются π -связи.

3.5. Взаимное расположение ковалентных связей в молекуле

Неподеленные электронные пары атомов и пары электронов ковалентных связей являются областями одноименных зарядов и потому отталкиваются друг от друга. Взаимное удаление областей отрицательных зарядов приводит к уменьшению сил отталкивания и к снижению энергии молекулы. Таким образом, ковалентные связи и неподеленные пары электронов стремятся занять наиболее удаленное положение друг от друга, в котором силы их отталкивания минимальны и наиболее уравновешены.

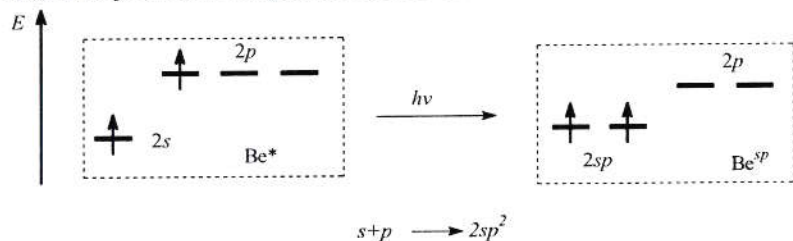
Гибридизация. Валентный угол. Принцип организации взаимного расположения ковалентных связей под действием сил отталкивания справедлив и для неорганических молекул. Рассмотрим образование молекулы BeF_2 . для образования двух связей

$Be-F$ необходимо, чтобы на верхней оболочке атома бериллия было две незаполненные АО. Такая ситуация возникает при расщеплении электронов $2s$ -орбитали бериллия, в результате образуется нестабильный реакционноспособный (возбужденный) атом Be^*



Теперь атом бериллия способен взаимодействовать с атомом фтора, однако в этом случае получатся разные ковалентные связи, поскольку в их образовании участвуют разные АО бериллия: s и p .

Понятно, что связи Be-F в молекуле будут эквивалентны, что возможно только при эквивалентности их энергий. Это происходит при образовании из двух АО ($s + p$) бериллия двух гибридных ао ($2sp$). Энергия гибридных орбиталей при этом усредняется. образовавшиеся гибридные орбитали используются на образование σ -связей Be-F.



Пространственное строение гибридных орбиталей также меняется. Смещение s - и p -орбиталей приводит к изменению симметрии образующихся орбиталей (рис. 6) и их взаимного расположения.

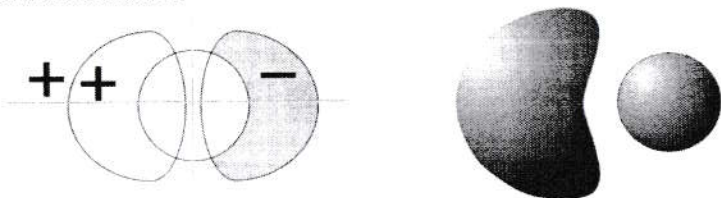
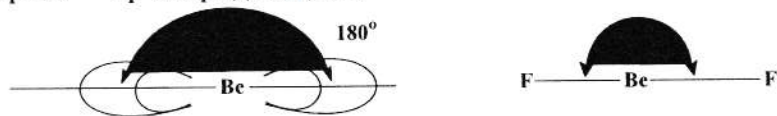
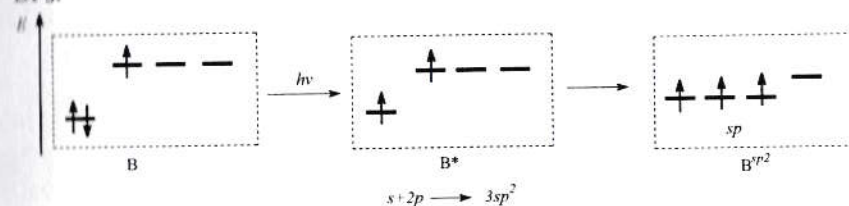


Рис. 6. Конфигурация гибридной орбитали

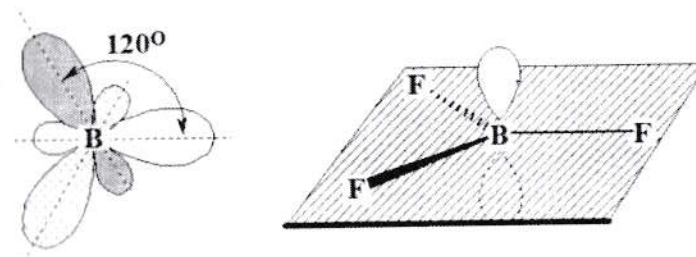
Величины долей sp -орбитали неодинаковы, поэтому силы отталкивания двух орбиталей друг от друга оказываются минимальными при их расположении под углом 180° . Естественно, связи Be-F также располагаются под углом 180° . Этот угол называется валентным. Наконец, образование гибридных орбиталей называется гибридизацией, а смещение s и p -АО — sp -гибридизацией.



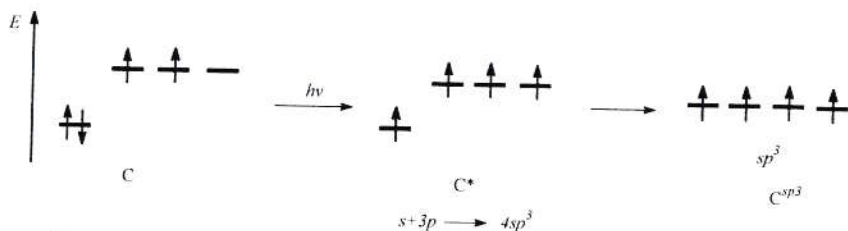
Образование гибридных орбиталей с участием s -АО и двух p -АО (sp^2 -гибридизация) наблюдается, например, в молекуле BF_3 .



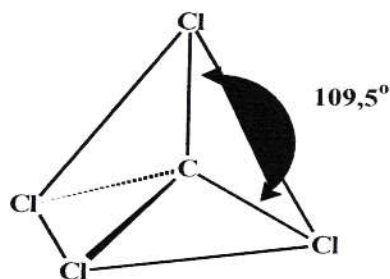
Совершенно очевидно, что наиболее выгодное расположение sp^2 -гибридных АО реализуется в том случае, когда валентный угол максимален, то есть 120° . При этом все четыре атома молекулы располагаются в одной плоскости. Ось вакантной p -орбитали перпендикулярна всем трем гибридным АО.



Наиболее наглядный пример sp^3 -гибридного состояния наблюдаем в молекулах CCl_4 и CH_4 . Углерод — первый атом во втором периоде, не содержащий в состоянии C^* вакантные АО на заполняемой оболочке. Для четырех вырожденных гибридных орбиталей наибольшее удаление реализуется при величине валентного угла, составляющей $109,5^\circ$. Молекула вписывается в тетраэдр с C -атомом в центре фигуры.



Величина валентного угла при sp^3 -гибридном C-атоме точно соответствует $109,5^\circ$ лишь в том случае, когда все четыре атома, связанные с центральным углеродом, одинаковы.



Появление в молекуле неодинаковых заместителей приводит к некоторому искажению валентных углов. Так, например, в молекуле хлороформа (CHCl_3) угол Cl-C-Cl составляет 110° , а угол Cl-C-H — 108° . Другие примеры отклонения величины валентного угла при sp^3 -гибридизованном атоме приведены ниже.

Атом азота в молекуле аммиака (NH_3) также находится в sp^3 -гибридном состоянии, при этом в качестве четвертой группы выступает неподеленная пара электронов (рис. 17).

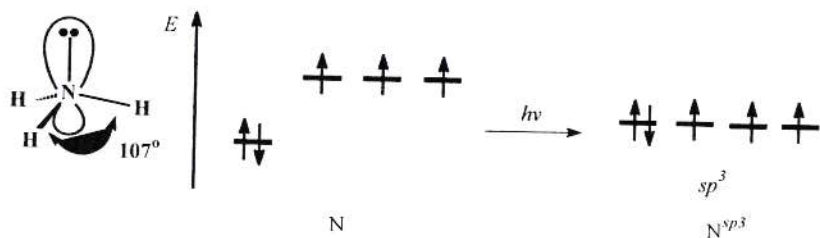


Рис. 17. Строение молекулы аммиака

При оценке сил отталкивания в молекуле важно знать, что орбиталь, содержащая неподеленную пару электронов, занимает большее пространство в сравнении с ковалентной связью. Причина явления в том, что неподеленная пара содержится действием силовых полей только одного атома азота, в то время как электроны ковалентной связи взаимодействуют с ядрами обоих связанных атомов. С этой точки зрения становится очевидным, что неподеленная пара электронов обладает большей отталкивающей силой, и потому валентный угол H-N-H должен быть меньше $109,5^\circ$. Действительно, как видно на рис. 17, величина этого валентного угла составляет 107° . По этой же причине валентный угол H-O-H в молекуле воды, где O-атом содержит две неподеленные пары электронов, составляет еще меньшую величину — 105° .

Поскольку на заполняемой оболочке атома C^* отсутствуют вакантные атомные орбитали, углерод может находиться в любом из приведенных гибридных состояний: sp , sp^2 и sp^3 (рис. 18).

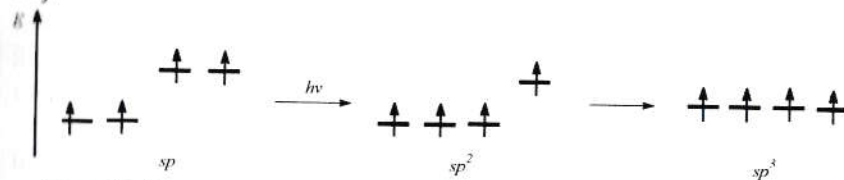
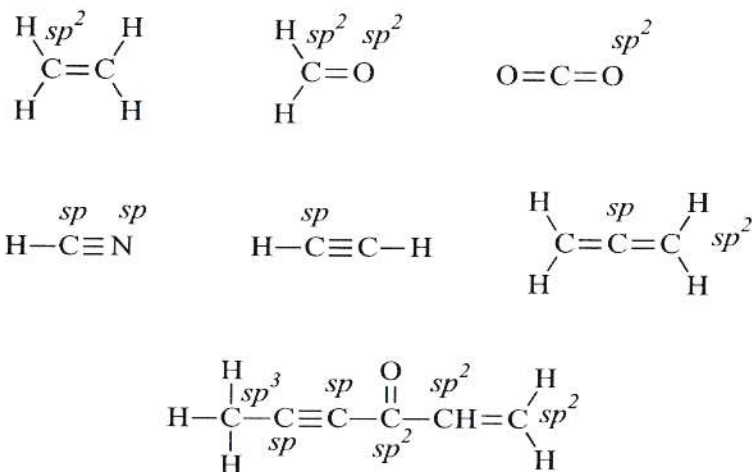


Рис. 18. Электронные схемы гибридных состояний C-атома

В то время как электроны гибридных АО используются на образование σ -связей, электроны негибридизованных р-орбиталей участвуют в образовании π -связей с атомами, также имеющими на своей заполняемой оболочке р-АО. Таким образом, атом C^{sp^2} соединен с тремя соседними атомами, причем с двумя атомами одинарными связями (σ), а с третьим — двойной ($\sigma + \pi$). C-атом, находящийся в sp -гибридном состоянии, соединен с соседними атомами двумя σ - и двумя π -связями. некоторые примеры атомов в различных гибридных состояниях приведены на схеме ниже.



Гибридизация атомов является важным инструментом для определения пространственного строения органических молекул.

3.6. Взаимное влияние атомов в молекуле

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

Электроотрицательность некоторых атомов по Л.Полингу выглядит следующим образом:

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

Функциональные группы также отличаются друг от друга по электроотрицательности:

$\text{C}\equiv\text{N}$	$\text{C}\equiv\text{CH}$	COOH	$\text{CH}=\text{O}$	CF_3	CCl_3	CBr_3	CH_3
3,4	3,2	2,9	2,8	3	2,9	2,7	2,5

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

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

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

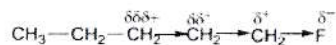
Электронными эффектами называют смещение электронной плотности в молекуле под влиянием заместителей.

Атомы, связанные полярной связью, несут частичные заряды, обозначаемые греческой буквой δ . Атом, «оттягивающий» электронную плотность σ -связи в свою сторону, приобретает отрицательный заряд δ^- . При рассмотрении пары атомов, связанных ковалентной связью, более электроотрицательный атом называют электроноакцептором. Его партнер по σ -связи соответственно будет иметь равный по величине дефицит электронной плотности, т.е. частичный положительный заряд δ^+ , и будет называться электронодонором.

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

3.7. Индуктивный эффект

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



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

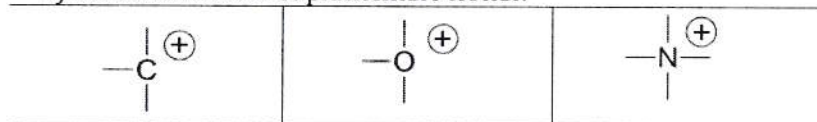
Индуктивный эффект заместителя является отрицательным (-I), если заместитель уменьшает электронную плотность на данном атоме углерода, индуцируя на нем частичный положительный заряд δ^+ .

Заместители с отрицательным индуктивным эффектом

-I- эффект проявляют:

1) заместители, которые содержат атомы с большей электроотрицательностью, чем у углерода в sp^3 -гибридизованном состоянии, – это: -F, -Cl, -Br, -I, -OH, замещенная OH-группа: -OR (-OCH₃, -OC₂H₅ и др.); -NH₂, замещенная аминогруппа: -NR, -N(R)₂, [-NHCH₃, -N(CH₃)₂ и др.];

2) положительно заряженные ионы:



Карбокатион	Оксониевый ион	Аммониевый ион
-------------	----------------	----------------

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

Нитро-Группа	Сульфо-группа	Карбонильная группа
Нитрильная Группа	Трифторметильная группа	Трихлорметильная группа

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

-C≡CH	-CH=CH ₂	
Ацетиленил	Винил	Фенил

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



В рядах следующих заместителей -I уменьшается:



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

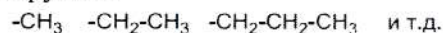
Индуктивный эффект заместителя является положительным (+I), если заместитель увеличивает электронную плотность на данном атоме углерода, индуцируя на нем частичный отрицательный заряд δ^- .

Заместители с положительным индуктивным эффектом +I-эффект проявляют:

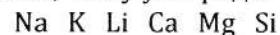
1) все отрицательно заряженные ионы:



2) алкильные группы:



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



Условно атомом, не имеющим ни +I ни $-I$, принято считать атом водорода ($I_H=0$). Графически индуктивный эффект изображают стрелками, направленными по σ -связям от донорной части молекулы к акцепторной.

3.8. Мезомерный эффект

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

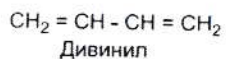
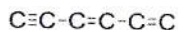
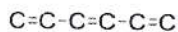
Перераспределение электронной плотности в подобных молекулах происходит значительно сильнее, чем в соединениях, содержащих σ -связи, т.к. оно возникает за счет более подвижных, легко поляризуемых электронов π -связей и р-электронов неподеленных электронных пар гетероатомов. Обязательным условием мезомерии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

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

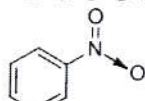
Типы сопряженных систем

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

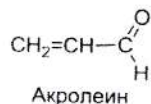
π - π -Сопряженные системы (= - =). Они характеризуются чередованием кратных (двойных или тройных) и простых связей, например:



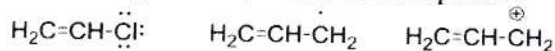
Бензол



Нитробензол

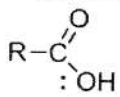


p-π (π-π)-Сопряженные системы. Данный вид сопряжения возникает, если кратная (двойная, тройная) связь отделена одной простой связью от атома, у которого на p-орбитали может находиться 2, 1 или 0 электронов:



Например:

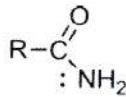
- Нейтральные молекулы:



Карбоновая кислота

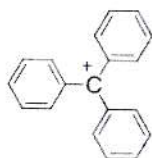
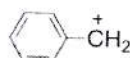
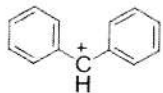


Хлорангидрид кислоты

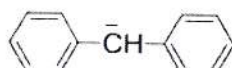
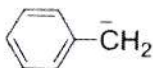
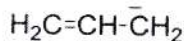


Амид кислоты

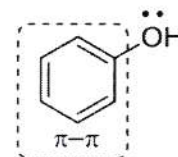
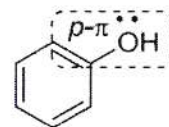
- Карбокатионы:



- Карбанионы:



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




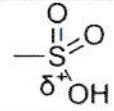
3.9. Электронодонорный и электроноакцепторный мезомерный эффекты

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

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

Заместители с отрицательным мезомерным эффектом

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

		δ^+ -C≡N
Нитро-группа	Сульфо-группа	Нитрильная группа

Карбоксильная группа	Сложноэфирная группа	Амидная группа	Кето-группа

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

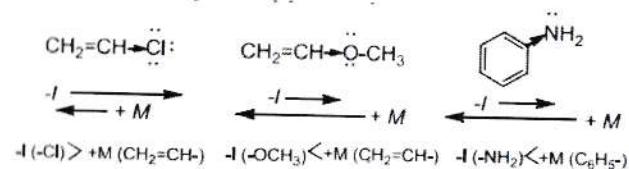
Положительным или электронодонорным мезомерным эффектом (+M) называется смещение электронной плотности в молекулах от гетероатома с неподеленной электронной парой по цепочке с p-π-сопряжением на остальную непредельную часть молекулы (к двойной или тройной связи). В системах с p-π-сопряжением гетероатом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

Заместители с положительным мезомерным эффектом

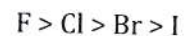
Электронодонорный (+M)-эффект проявляют заместители, подающие электронную плотность в сопряженную систему. К ним относятся группы, которые, как правило, связаны с сопряженной системой через атом, обладающий орбиталью с неподеленной парой электронов, например:

$\ddot{\text{F}}\text{---}\ddot{\text{Cl}}\text{---}\ddot{\text{Br}}\text{---}\ddot{\text{I}}$	$\ddot{\text{N}}\text{H}_2$	$\ddot{\text{N}}\text{H---CH}_3$ CH_3 $\text{---}\ddot{\text{N}}\text{---CH}_3$
Галогены	Амино-группа	Замещенная аминогруппа
$\ddot{\text{O}}\text{H}$	$\ddot{\text{O}}\text{---CH}_3$	$\text{---}\ddot{\text{S}}\text{---}$ $\text{---}\ddot{\text{S}}\text{---CH}_3$
Гидрокси-группа	Метокси-группа	Тио-группа и замещенная тио-группа

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



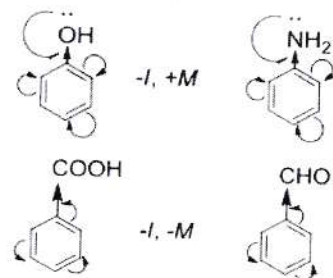
Для групп $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{SH}$ +M-эффект всегда превосходит -I-эффект, но у галогенов отрицательный индуктивный эффект значительно больше +M, причем, чем меньше атомный радиус галогена, тем больше его донорное влияние в цепи p-π-сопряжения. В сопряженных системах +M уменьшается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



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

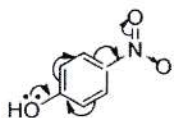
Графически мезомерный эффект можно изобразить двумя способами:

1) с помощью изогнутых стрелок:



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

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



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

2) с помощью резонансных структур.

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

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

Правила написания резонансных структур

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

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

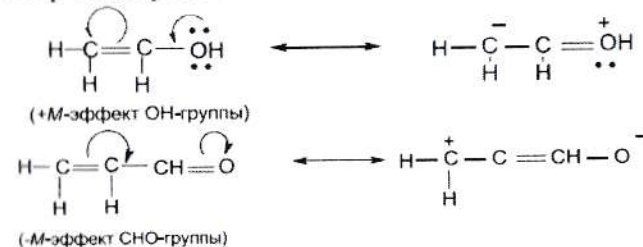
3. Атом углерода во всех резонансных структурах должен оставаться четырехвалентным.

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

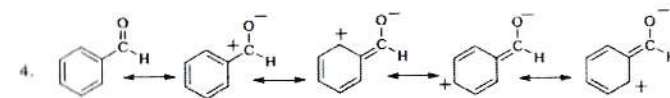
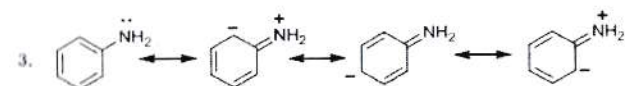
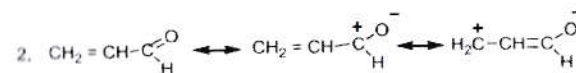
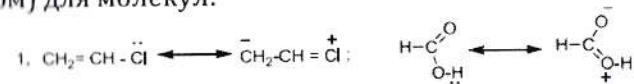
5. Заряды должны быть сохранены во всех резонансных структурах.

6. Электроны всегда движутся от отрицательного заряда.

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

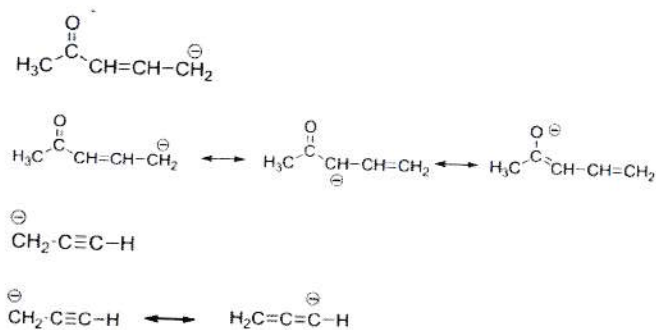


Затем следует новое перемещение π - или p -электронов, если система сопряжения протяженная (примеры 3 и 4). Примеры написания резонансных структур (с разделенным зарядом) для молекул:

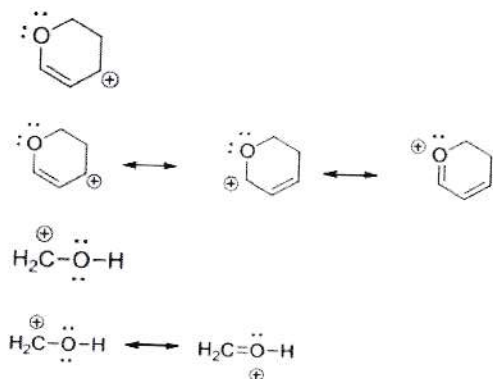


Примеры написания резонансных структур:

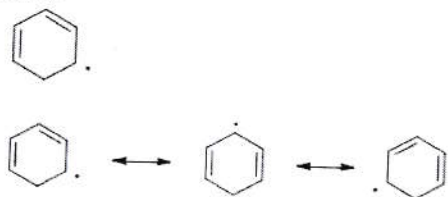
а) для карбаниона:



б) для карбокатиона:



в) для радикала:



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

3.10. Электронные эффекты заместителей (донор или акцептор?)

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

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

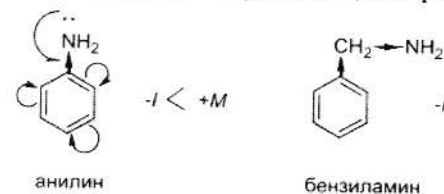
Рассмотрим фенол и бензиловый спирт:



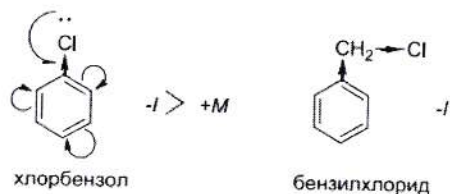
Группа OH в феноле проявляет оба эффекта, причем +M-эффект больше, чем -I-эффект. Следовательно, группа OH в феноле является **электронодонором**.

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

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



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



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

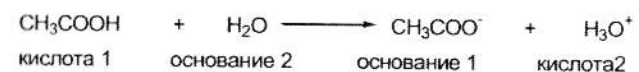
Глава 4 ОРГАНИЧЕСКИЕ КИСЛОТЫ И ОСНОВАНИЯ

4.1. Протонная теория кислот и оснований Бренстеда

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

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

Основания Бренстеда – это соединения, способные присоединять протон (акцепторы протона). Для взаимодействия с протоном основание должно иметь свободную пару электронов или электроны π -связи. Кислоты и основания образуют сопряженные кислотно-основные пары, например:



В общем виде –



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

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

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



Так как в разбавленных растворах $[H_2O] = \text{const}$, то ее можно внести в константу равновесия, которую называют **константой кислотности**:

$$K_a = K \cdot [H_2O] = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$$

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

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



$$K_b = \frac{[CH_3NH_3^+] \cdot [OH^-]}{[CH_3NH_2]} - \text{константа основности.}$$

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



$$K_a(CH_3NH_3^+) = \frac{[CH_3NH_2] \cdot [H_3O^+]}{[CH_3NH_3^+]} = K_{BH^+}(CH_3NH_2)$$

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

4.2. Классификация органических кислот и оснований

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

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

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

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

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

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

4.3. Влияние структурных факторов на относительную силу кислот и оснований

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

Влияние строения на силу кислот и оснований

Кислоты Бренстеда

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

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

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

ОН-кислоты > NH-кислоты > СН-кислоты

	CH ₃ O-H	CH ₃ NH ₂ -H	CH ₃ CH ₂ -H
pK _a	16	30	40

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

	CH ₃ CH ₂ -H	CH ₂ =CH-H	CH≡C-H
pK _a	40	36	25

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

ОН-кислоты < SH-кислоты

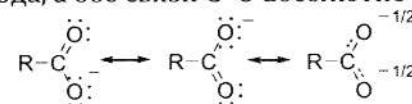
	CH ₃ O-H	CH ₃ S-H
pK _a	16,0	10,5

Увеличение кислотности соединений, несмотря на снижение электроотрицательности атомов в подгруппе, связано с увеличением их поляризуемости по мере возрастания радиуса атома. Большая поляризуемость атома способствует

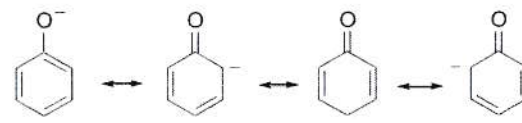
лучшей делокализации отрицательного заряда и повышению стабильности сопряженного основания.

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

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



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

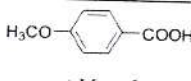
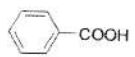
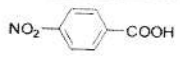


В результате по силе органические ОН-кислоты и вода могут быть расположены в следующий ряд:

	ROH	<	H ₂ O	<	ArOH	<	RCOOH
pK _a	16-17		15,7		8-11		4-5

Введение заместителя в связанный с кислотным центром углеводородный радикал влияет на силу кислоты. Электроноакцепторные заместители увеличивают, а электронодонорные уменьшают кислотность. Влияние электроноакцепторных заместителей связано с их способностью делокализовать отрицательный заряд и тем

самым стабилизировать сопряженное основание (анион). Влияние электронодонорных заместителей, напротив, приводит к дестабилизации аниона. Электроноакцепторные заместители увеличивают силу алифатических и ароматических карбоновых кислот, электронодонорные заместители действуют в противоположном направлении:

Кислота	Cl-CH ₂ -COOH	H-COOH	CH ₃ -COOH
pK _a	2,8	3,7	4,7
Кислота	 +M > -I		 -M и -I
pK _a	4,47	4,2	3,43

Аналогичное влияние оказывают заместители на кислотность спиртов и фенолов.

Основания Бренстеда



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

аммониевые основания > оксониевые основания

	RNH ₂	ROH
pK _{вн⁺}	~10	~2

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

Увеличение s-характера гибридных орбиталей приводит к снижению основности:

Амин			H ₃ C-C≡N:
pK _{вн⁺}	11,2	5,2	4,3

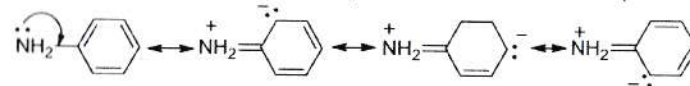
Для элементов одной подгруппы с возрастанием заряда ядра основность уменьшается:

оксониевые основания > сульфониевые основания

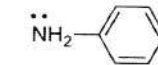
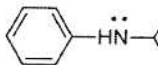
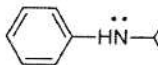
Введение электронодонорных заместителей увеличивает, а введение электроакцепторных – понижает основность. Так, электронодонорные заместители увеличивают основность алифатических и ароматических аминов, увеличивая склонность электронной пары азота к атаке протона. Электроноакцепторные заместители, напротив,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

Амин	CF ₃ ← $\ddot{\text{N}}\text{H}_2$	$\ddot{\text{N}}\text{H}_3$	CH ₃ → $\ddot{\text{N}}\text{H}_2$
pK _{вн⁺}	9,2	10,6	10,7

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

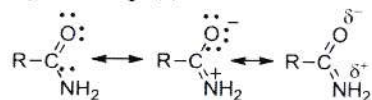


Протонирование анилина приводит к нарушению сопряжения и энергетически менее выгодно, чем протонирование алифатических аминов.




Амин	CH ₃ → $\ddot{\text{N}}\text{H}_2$	$\ddot{\text{N}}\text{H}_2$ - 	 - $\ddot{\text{N}}\text{H}$ - 
pK _{вн⁺}	10,7	4,6	0,9

Амиды карбоновых кислот являются очень слабыми основаниями из-за сопряжения пары электронов азота с карбонильной группой. В результате атом азота приобретает частичный положительный, а атом кислорода – частичный

отрицательный заряд, и протонирование амидов происходит, как правило, по атому кислорода:



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

Амин			
pK_{BH^+}	11,27	5,2	-0,3

4.4. Кислоты и основания Льюиса

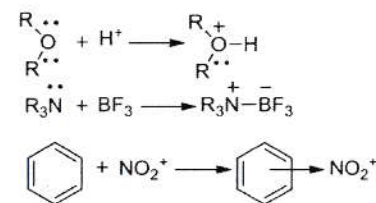
Дж. Льюисом была предложена более общая теория кислот и оснований.

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

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

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

Кисотно-основное взаимодействие по Льюису есть донорноакцепторное взаимодействие, и любую гетеролитическую реакцию можно представить как взаимодействие кислоты и основания Льюиса:



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

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

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

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

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

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

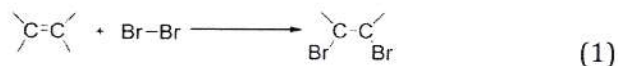
КЛАССИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ И РЕАГЕНТОВ

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

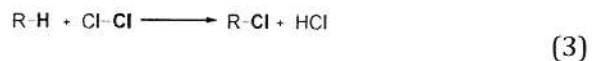
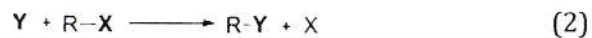
5.1. Классификация по конечному результату

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

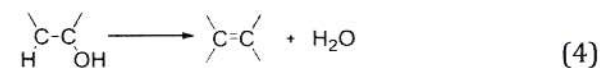
1) реакции присоединения – символ А или Ad (от англ. addition – присоединение). К ним относятся реакции присоединения различных реагентов к кратным связям. Например:



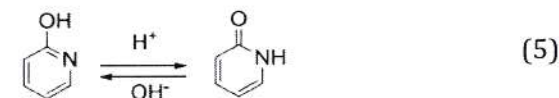
2) реакции замещения – символ S (от англ. substitution – замещение), например:



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



4) перегруппировки или изомеризации. Эти реакции чрезвычайно характерны для органических соединений, при них изменяется порядок связывания атомов в молекулах, но сохраняется их число. Эти реакции, как правило, обратимы, например:



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

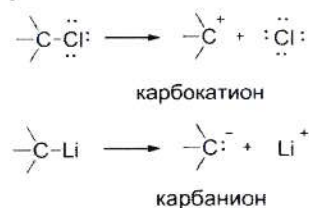
5.2. Классификация по типу разрыва связей и типу реагента

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

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



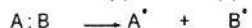
В ходе таких реакций часто образуются ионные интермедиаты (промежуточные частицы) – карбокатионы и карбанионы. Например:



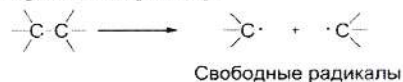
Карбокатионы представляют собой положительно заряженные частицы с тремя заместителями при центральном атоме углерода, имеющем одну вакантную несвязывающую орбиталь.

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

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



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



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

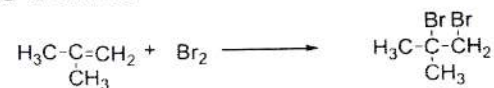


Взаимодействующие в органической реакции вещества подразделяют на **реагент** и **субстрат**. При этом считается, что реагент атакует субстрат. Субстратом, как правило, считают молекулу, которая предоставляет атом углерода для новой связи. Например, в реакции (1) алкен является субстратом, а молекула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

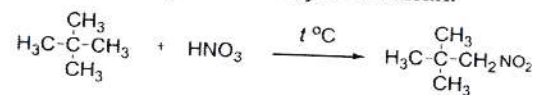
В нуклеофильных реакциях реагент (нуклеофил) имеет на одном из атомов свободную пару электронов и является нейтральной молекулой (H₂O, ROH, NH₃, RNH₂) или анионом (Hal⁻, OH⁻, RO⁻, RS⁻, RCOO⁻, R⁻, CN⁻ и др.). Все нуклеофилы – основания Льюиса. Нуклеофил атакует в субстрате атом с наименьшей электронной плотностью (т.е. с частичным или полным положительным зарядом). При этом новая связь образуется за счет электронной пары нуклеофила, а старая претерпевает гетеролитический разрыв. Примером нуклеофильной реакции может служить нуклеофильное замещение (символ S_N) у насыщенного атома углерода:



В электрофильных реакциях атакующий реагент (электрофил) имеет вакантную орбиталь и является нейтральной молекулой с полярными или легко поляризуемыми связями (SO₃, BF₃, Cl₂) или катионом (H⁺, Br⁺, CH₃⁺, NO₂⁺ и др.). Все электрофилы – кислоты Льюиса. Электрофил атакует в субстрате атом с наибольшей электронной плотностью, причем старая связь претерпевает гетеролитический распад, а образование новой связи происходит за счет пары электронов субстрата. Пример электрофильной реакции – электрофильное присоединение (символ A_E) к C=C связи:



В радикальных реакциях реагент имеет неспаренный электрон и является свободным радикалом ($\text{Cl}\cdot$, C_2H_5 и др.). В ходе радикальных реакций связь в субстрате разрывается гомолитически, а новая связь образуется за счет неспаренного электрона свободного радикала и одного из электронов старой связи. Примером радикальных реакций может служить радикальное замещение (символ S_R) в алканах:

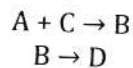


В зависимости от числа частиц, участвующих в элементарных реакциях, различают мономолекулярные и бимолекулярные реакции. Часто разные способы классификации используют в сочетании друг с другом. Например, далее будут рассмотрены реакции мономолекулярного и бимолекулярного нуклеофильного замещения (символы $\text{S}_\text{N}1$ и $\text{S}_\text{N}2$), мономолекулярного и бимолекулярного элиминирования (символы $\text{E}1$ и $\text{E}2$) и др.

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

5.3. Последовательные реакции

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



В ходе таких реакций образуются промежуточные соединения (интермедиаты), которые не входят в суммарное уравнение. В приведенной реакции таким интермедиатом является В. Интермедиаты в органических реакциях – это, как правило, высокорекционноспособные частицы – карбокатионы, карбанионы, свободные радикалы.

Энергетическая диаграмма реакции, протекающей через образование интермедиата, представлена на рис. 7.

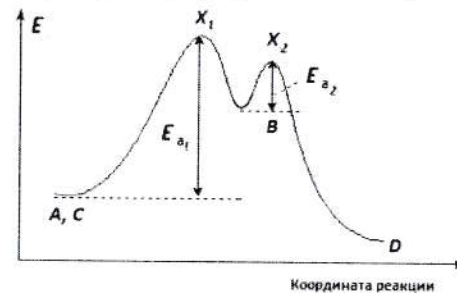


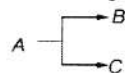
Рис. 7. Энергетическая диаграмма реакции, протекающей через образование интермедиата

Энергетическая диаграмма содержит два максимума, которые соответствуют переходным состояниям X_1 и X_2 . Образование интермедиата В протекает через переходное состояние X_1 , которому соответствует достаточно высокая энергия активации $\text{E}_{\text{a}1}$. Благодаря высокой реакционной способности интермедиат В с небольшой энергией активации $\text{E}_{\text{a}2}$ (переходное состояние X_2) превращается в стабильный конечный продукт D. Таким образом, стадия образования интермедиата является медленной (лимитирующей) и определяет скорость процесса в целом. Выделение в механизме реакций стадии, определяющей скорость, имеет принципиальное значение, поскольку все факторы, влияющие на эту стадию, аналогичным образом влияют на скорость реакции в целом. При оценке влияния различных факторов на скорость реакции оценивают их влияние на энергии исходного и переходного состояний стадии, определяющей скорость. Факторы, стабилизирующие переходное состояние в большей степени, чем исходное, уменьшают энергию активации и увеличивают скорость реакции, и наоборот. Переходные состояния имеют практически нулевое время жизни, поэтому их структуру нельзя определить экспериментально. Она может быть оценена теоретически, путем сравнения их с реальными частицами, близкими к ним по энергии. Такими частицами

могут быть интермедиаты, которые можно рассматривать как модели переходных состояний.

5.4. Параллельные реакции. Кинетический и термодинамический контроль

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



Энергетическая диаграмма такого процесса приведена на рис. 8.

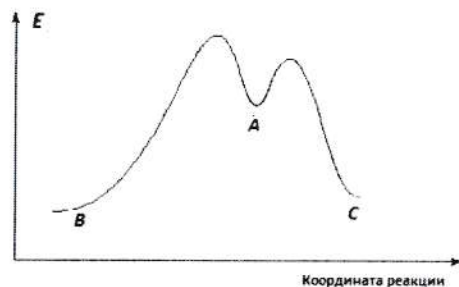


Рис. 8. Энергетическая диаграмма параллельных реакций

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

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

Если хотя бы одна из конкурирующих реакций обратима, то соотношение продуктов может быть иным. Если остановить реакцию задолго до достижения равновесия, то реакция будет подчиняться кинетическому контролю и основным ее

продуктом будет вещество С. Если же довести процесс до состояния равновесия, то в реакционной смеси будет преобладать термодинамически более устойчивый продукт – В.

В этом случае реакция подчиняется термодинамическому контролю. На рис. 8 приведен случай несовпадения кинетического и термодинамического контроля продуктов реакции. Возможен случай, когда термодинамически устойчивый продукт образуется с большей скоростью, т.е. является и кинетически, и термодинамически контролируемым.

Глава 6 АЛКАНЫ

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

6.1. Гомологический ряд алканов

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

Видно, что углеводород данного ряда отличается по составу от других членов ряда на одну или несколько групп – CH_2 -. Эту группу называют **гомологической разностью**.

Гомологическим рядом называют совокупность органических соединений, обладающих сходным строением и свойствами и отличающихся друг от друга по составу на одну или несколько групп – CH_2 -. Представители одного гомологического ряда называются гомологами.

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

6.2. Строение метана

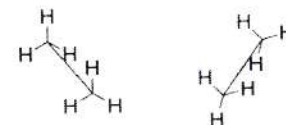
Простейшим представителем ряда алканов и, конечно, одним из простейших органических соединений является метан CH_4 .

Каждый из четырех атомов водорода в метане связан с атомом углерода ковалентной связью, т.е. за счет общей электронной пары. Как уже говорилось в главе 2, в насыщенных углеводородах тип гибридизации атомных

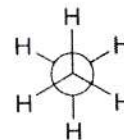
орбиталей углерода – sp^3 . Связывающие sp^3 -орбитали атома углерода направлены к углам тетраэдра. При таком расположении орбитали максимально удалены друг от друга. Для образования наиболее прочной связи с атомами водорода необходимо, чтобы ядра атомов водорода располагались в углах тетраэдра. Углы между связями – $109^\circ 28'$.

6.3. Строение гомологов метана. Конформации

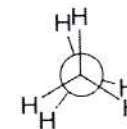
Строение других алканов определяется типом гибридизации орбиталей атома углерода. Связи углерод – углерод образованы перекрыванием sp^3 -орбиталей. Длина связи составляет 0,154 нм. Цепочка углеродных атомов не линейна, а зигзагообразна из-за угла между связями $109^\circ 28'$, причем вокруг связи С-С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



Перспективные формулы двух конформаций этана



а



б

Формулы Ньюмена для двух конформаций этана: а – заторможенная, б – заслоненная

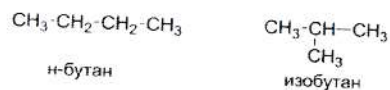
В заслоненной конформации молекулы этана расстояния между водородными атомами минимальны, а в заторможенной – максимальны. В заслоненной конформации потенциальная энергия отталкивания будет больше, однако разница энергии составляет всего 12 кДж/моль, поэтому переход из одной конформации в другую осуществляется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

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

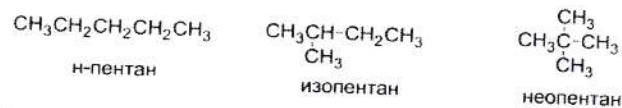
При обычных температурах различные поворотные изомеры алканов свободно переходят друг в друга за счет вращения относительно связей С-С.

6.4. Изомерия алканов

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



Для вещества состава C_5H_{12} известны три изомера:



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

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

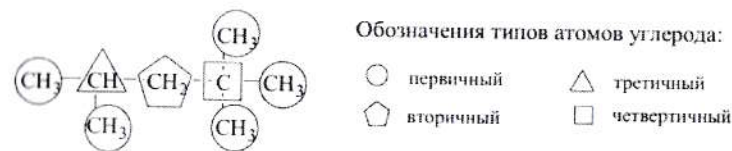


6.5. Типы углеродных атомов

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

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

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



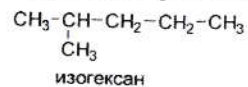
Аналогично классифицируют атомы водорода, их обозначают как первичные, вторичные или третичные, в зависимости от типа атома углерода, с которым они связаны. В приведенной формуле первичных атомов водорода – 15 (они связаны с пятью первичными атомами углерода), вторичных

атомов водорода – 2. Такая классификация используется при рассмотрении относительной реакционной способности различных частей молекулы алкана.

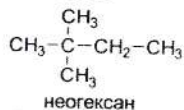
6.6. Номенклатура алканов

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

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



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



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

Рациональная номенклатура

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

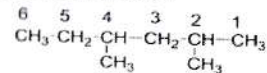
Название алкана начинается с перечисления алкильных групп в порядке усложнения структуры; если имеется несколько одинаковых радикалов, то число их указывается с помощью приставок – числительных: ди (две)-, три (три)-, тетра (четыре)-; заканчивается название словом «метан». Номенклатура IUPAC Сложные молекулы алканов называть по рациональной номенклатуре трудно, а иногда и невозможно. Поэтому их называют по систематической номенклатуре (IUPAC номенклатуре).

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

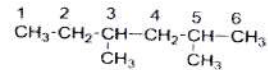
Для составления названий разветвленных алканов по ИЮПАК поступают следующим образом:

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

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



верно! сумма цифр 2+4=6



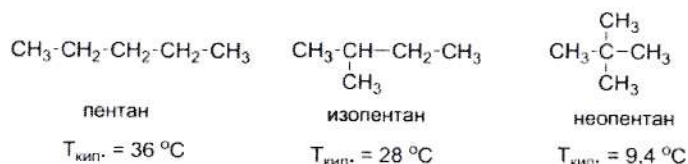
неверно! сумма цифр 3+5=8

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

г) при построении названия вначале перечисляют заместители **в алфавитном порядке** с указанием номеров углеродных атомов, при которых они стоят; в конце называют алкан, соответствующий самой длинной цепи; д) цифры, указывающие положение заместителей отделяют друг от друга запятыми, буквы от цифр – дефисом, название пишут без пробелов. Если при одном атоме углерода находятся два заместителя, его номер повторяют дважды (например, 2,2-диметилбутан):

6.7. Физические свойства

Первые четыре члена гомологического ряда алканов при обычных условиях – газообразные вещества, соединения от C₅ до C₁₆ – жидкости, от C₁₇ и выше – твердые вещества. В гомологическом ряду алканов постепенно повышаются температуры кипения, плавления, а также относительная плотность. Это позволяет предвидеть свойства неизвестного члена ряда, основываясь на свойствах его соседа. Например, температура кипения гексана – 68,8 °С, гептана – 98,4 °С. Разница в составе на одну группу CH₂ приводит к повышению температуры кипения на 29,6 °С (гомологическая разность температур кипения). Для октана на основании этого можно рассчитать температуру кипения: 98,4 + 29,6 = 128 °С; это всего на 2 °С отличается от экспериментально найденной. Алканы с разветвленной цепью кипят при более низкой температуре, чем изомеры с нормальной цепью. Так, например,



Плотность алканов меньше единицы. Они практически нерастворимы в воде, однако растворимы в эфире и других неполярных растворителях. Метан, этан, пропан и бутан – газы, не имеющие цвета и запаха, углеводороды C₅–C₁₇ – бесцветные жидкости, имеющие запах бензина или керосина; высшие члены ряда (с C₁₈) – твердые вещества белого цвета, лишенные запаха из-за их малой летучести.

6.8. Нахождение в природе

Основными и наиболее важными источниками различных предельных углеводородов состава от C₁ до C₃₀₋₄₀ являются нефть и природный газ. В состав нефти наряду с алканами

входят циклоалканы и ароматические углеводороды. Различные сорта нефти содержат от 30 до 90 % алканов.

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

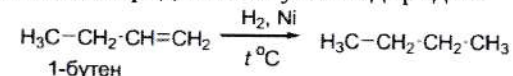
Твердые, относительно высокоплавкие парафины встречаются в виде залежей озокерита (горного воска). Очищенный озокерит – церезин применяется в тех же областях, что и воск.

6.9. Способы получения

Различные способы получения алканов можно разделить на три группы.

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

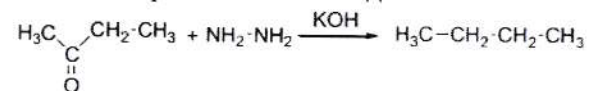
Гидрирование непредельных углеводородов:



Восстановление алкилгалогенидов:

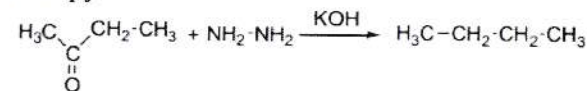


Гидролиз металлорганических соединений:

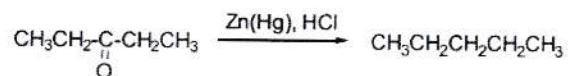


Восстановление кетонов:

а) по Кижнеру

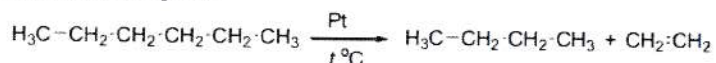


б) по Клемменсену



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

Крекинг нефти:



Сплавление солей одноосновных карбоновых кислот со щелочами

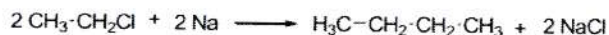


3. Реакции, сопровождающиеся удлинением углеродного скелета.

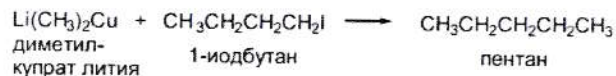
Синтез из оксида углерода (метод Фишера – Тропша):



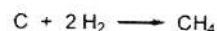
Реакция Вюрца – Шорыгина – действие металлического натрия на алкилгалогениды:



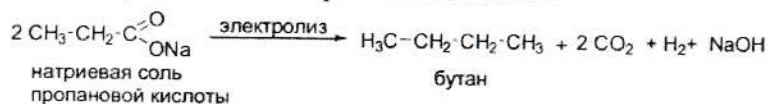
Получение из алкилгалогенидов и диалкилкупратов лития R₂CuLi:



Прямой синтез из элементов:



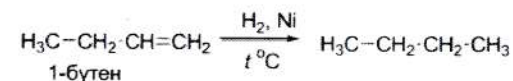
Электролиз солей карбоновых кислот:



4. Гидрирование алкенов

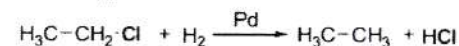
Гидрирование алкенов – один из наиболее важных методов синтеза алканов. В присутствии таких катализаторов, как никель, платина или палладий алкены под небольшим давлением присоединяют водород и количественно

превращаются в алканы с тем же строением углеродного скелета. Метод ограничен только доступностью алкенов. Это не очень серьезное ограничение, т.к. алкены можно получать из соответствующих спиртов:



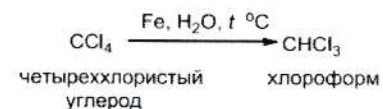
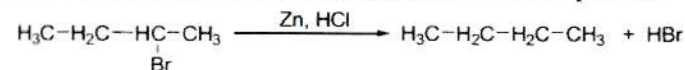
5. Восстановление алкилгалогенидов

Алкилгалогениды можно восстанавливать каталитическими или химическими методами. Каталитическое восстановление осуществляют водородом в присутствии металлического палладия:



Чем слабее связь C-Hal, тем легче осуществить каталитическое восстановление. Каталитическое восстановление замедляется в ряду алкилиодиды > алкилбромиды > алкилфториды.

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



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

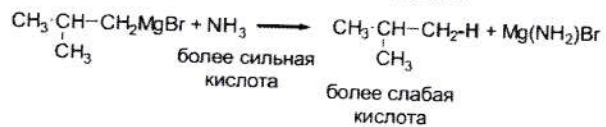
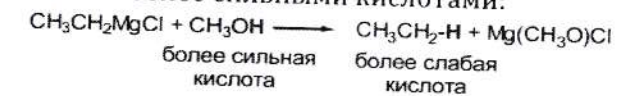
6. Гидролиз металлоорганических соединений

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



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

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



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

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

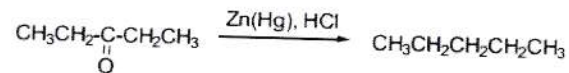


7. Восстановление кетонов

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

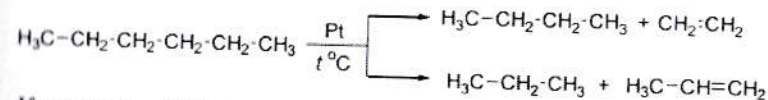


При действии гидразина на карбонильное соединение сначала образуется соответствующий гидразон, который при нагревании в щелочной среде теряет азот и превращается в углеводород. Этот метод применим для восстановления соединений, чувствительных к кислотам. Восстановление карбонильных соединений по Клемменсену амальгамой цинка в соляной кислоте используется для соединений, чувствительных к основаниям:



8. Крекинг нефти

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



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

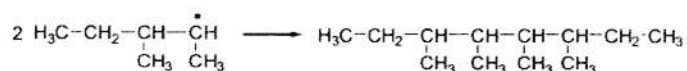
Однако главное назначение крекинга – получение топлива, особенно бензиновой фракции.

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

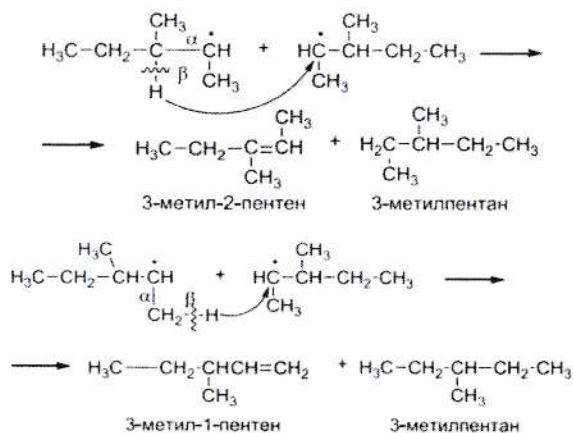
При высокой температуре высшие алканы распадаются в любом месте углеводородной цепи, образуя радикалы:



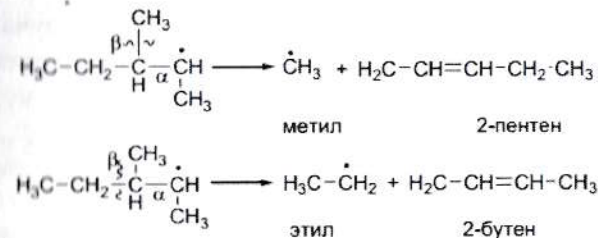
Свободные радикалы подвергаются следующим превращениям: 1) рекомбинации (соединение). При рекомбинации двух радикалов образуется алкан, содержащий суммарное число атомов углерода двух радикалов:



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

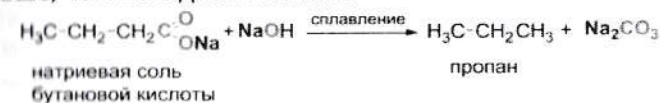


3) распаду (происходит по β -связи C-C). При распаде радикала по β -связи C-C образуется другой радикал и алкен. Возникновение π -связи в алкене происходит при взаимодействии неспаренного электрона и одного из электронов π -связи:



9. Сплавление солей карбоновых кислот со щелочами (реакция Дюма)

При нагревании солей карбоновых кислот со щелочами происходит декарбоксилирование (отщепление CO_2) и образуется алкан, который содержит на один атом углерода меньше, чем исходная кислота:



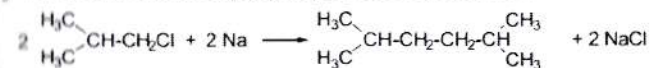
10. Синтез из оксида углерода (метод Фишера - Тропша)

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

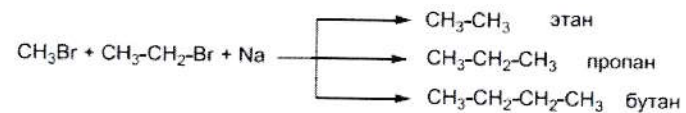


11. Реакция Вюрца - Шорыгина

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



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



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

12. Реакции диалкилкупратов лития с алкилгалогенидами

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

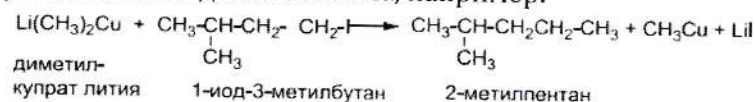
Диалкилкупраты получают в две стадии. Сначала алкилгалогенид реагирует с литием с образованием алкиллития:



Затем алкиллитий реагирует с иодидом меди, образуя диалкилкупрат лития:

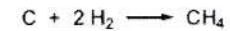


Диалкилкупрат вводят в реакцию с алкилгалогенидом для получения необходимого алкана, например:



13. Прямой синтез из элементов

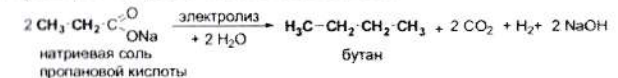
Метан образуется в вольтовой дуге между угольными электродами в присутствии водорода:



Реакции такого типа, проводимые в иных условиях, получили практическое значение в процессе гидрирования угля. Для этого суспензию каменного угля в тяжелых нефтяных маслах нагревают с водородом под давлением в присутствии железных и марганцевых катализаторов при температуре около 400 °С; при этом получается смесь углеводородов – синтетический бензин.

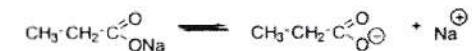
14. Электролиз солей карбоновых кислот (синтез Кольбе, 1849 г.)

При электролизе водных растворов натриевых и калиевых солей карбоновых кислот на аноде выделяется CO_2 и образуются алканы. На катоде образуется водород и гидроксид соответствующего щелочного металла:

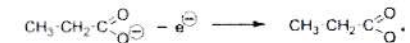


Механизм реакции

Соль в водном растворе диссоциирует:



На аноде сначала происходит окисление анионов до ацетильных радикалов:



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



Алкильные радикалы соединяются друг с другом, образуя алкан:



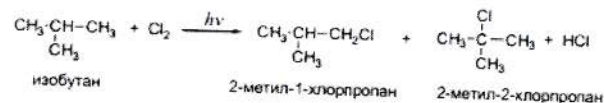
Реакцию Кольбе, как и синтез Вюрца, можно использовать для получения симметричных алканов.

6.10. Химические свойства

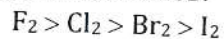
Алканы за свою химическую инертность были названы парафинами (от латинского *parum affinitas* – лишенный сродства). М.И. Коновалов назвал предельные углеводороды «химическими мертвецами». Действительно, в обычных условиях алканы не реагируют с концентрированными кислотами и щелочами и устойчивы к действию сильных окислителей (перманганат калия, хромовая смесь). Поскольку в алканах связи С–С неполярны, а С–Н слабополярны, то наиболее вероятно, что они будут разрушаться по гомолитическому механизму. Следовательно, для алканов предпочтительны радикальные реакции. Алканы – насыщенные углеводороды, и для них характерны реакции замещения водорода на другие атомы или функциональные группы. Кроме того, они могут отщеплять водород и превращаться в непредельные углеводороды.

Реакции радикального замещения:

а) галогенирование:



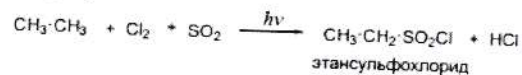
Реакционная способность галогенов:



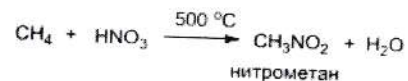
Реакционная способность Н:

третичный > вторичный > первичный > $\text{CH}_3\text{-H}$

б) сульфохлорирование:

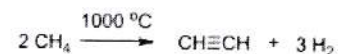


в) нитрование:

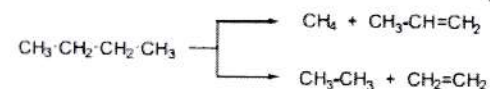


Пиролиз/крекинг:

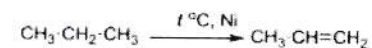
а) пиролиз метана и других алканов:



б) получение низших алканов и алкенов из нефти:



Дегидрирование:



Окисление:

а) горение



б) каталитическое окисление:

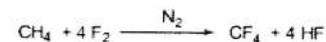


Галогенирование алканов

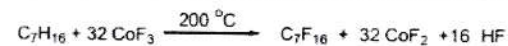
Реакция фтора с углеводородами экзотермична: со свободным фтором она идет со взрывом и сопровождается полной деструкцией молекулы углеводорода. Это происходит потому, что при фторировании выделяется 435,4 кДж/моль, а для разрыва связи С–С требуется всего 350 кДж/моль. Продуктами реакции являются CF_4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



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



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



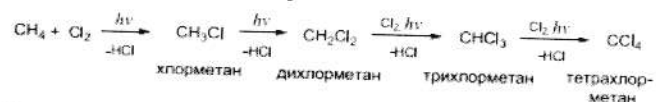
Реакция иодирования алканов не имеет практического применения ввиду обратимости. Выделяющийся иодоводород,

в отличие от других галогеноводородов, является восстановителем, и равновесие смещается влево:

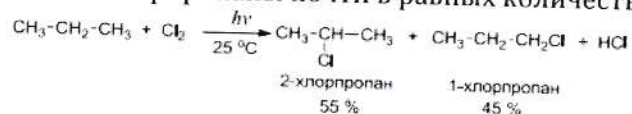


Наиболее широко применяются реакции хлорирования и бромирования. Эти процессы инициируются ультрафиолетовым светом или высокой температурой.

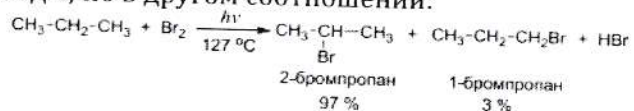
Смесь метана и хлора бурно реагирует с образованием хлорметана и хлористого водорода. Хлорметан может подвергаться дальнейшему хлорированию с образованием дихлорметана, трихлорметана и тетрахлорметана. Тетрахлорметан, или четыреххлористый углерод, является продуктом исчерпывающего (полного) хлорирования.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



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



При бромировании образуются соответствующие монобромиды, но в другом соотношении:



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

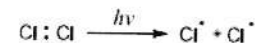
Механизм галогенирования

Механизмом реакции называют детальное описание химической реакции, которое включает элементарные стадии. Галогенирование алканов относится к реакциям цепного

свободно-радикального замещения (S_R). Следует вспомнить, что свободный радикал – это атом (или группа атомов), имеющий неспаренный (нечетный) электрон.

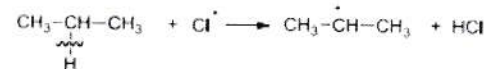
Общепринятый механизм галогенирования алканов может быть описан тремя основными стадиями:

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

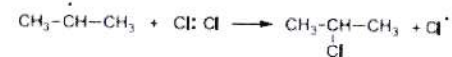


Развитие цепи (цепь последовательных взаимодействий свободных радикалов и неактивных молекул, в результате которых образуются новые молекулы и новые радикалы).

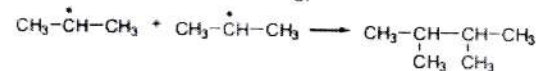
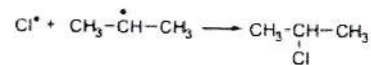
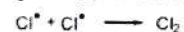
Образовавшиеся на первой стадии радикалы (атомы хлора) атакуют молекулы алканов, отрывая у них атом водорода:



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



Обрыв цепи (соединение радикалов друг с другом с образованием неактивных молекул). Столкновение двух короткоживущих частиц маловероятно, но все же оно иногда происходит и приводит к обрыву какой-либо стадии реакции:



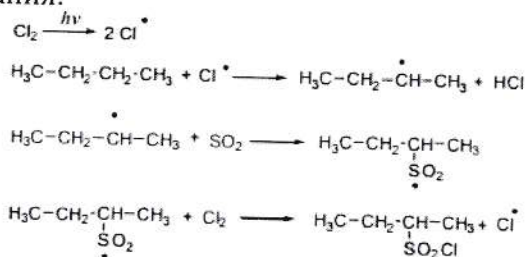
В результате последней реакции образуется 2,3-диметилбутан. Это побочный продукт реакции.

Галогенирование алканов – пример цепной радикальной реакции. Цепная реакция включает ряд стадий, на каждой из

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

Сульфохлорирование алканов

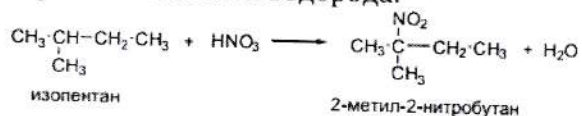
При освещении ультрафиолетовым светом алканы реагируют со смесью диоксида серы и хлора с образованием хлоридов алкансульфоновых кислот. Эта реакция протекает по цепному радикальному механизму, сходному с механизмом галогенирования:



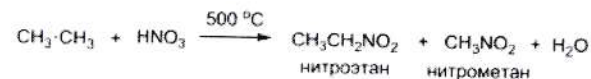
Хлориды алкансульфоновых кислот широко используются в производстве моющих средств.

Нитрование алканов

Прямое нитрование алканов происходит при повышенной температуре в жидкой или газовой фазе разбавленной азотной кислотой или оксидами азота. Реакцию нитрования алканов в 1888 г. осуществил русский химик-органик Михаил Иванович Коновалов. Эта реакция названа его именем. При нитровании используется разбавленная азотная кислота (12–25 %) и температура 140–150 °С. В этих условиях в первую очередь замещаются третичные атомы водорода:

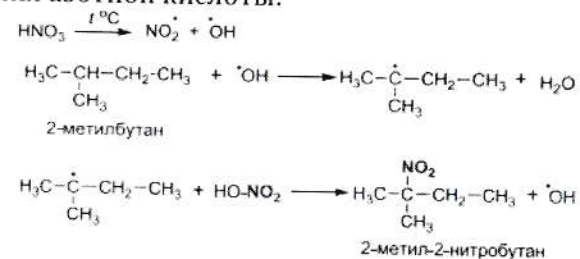


При высокотемпературном нитровании (более 400 °С) избирательности нет. Метан нитруется при температуре 500 °С азотной кислотой и оксидами азота с образованием нитрометана. Этан в этих условиях дает два продукта:



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

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



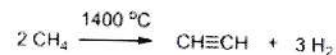
Пиролиз алканов

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

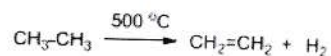
При нагревании алканов без доступа воздуха до 1000 °С они разлагаются на углерод и водород.

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

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



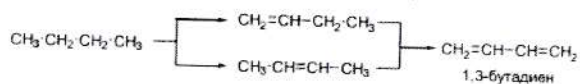
Этот эндотермический процесс положен в основу одного из промышленных способов получения ацетилена. Этан при нагревании до 500–600 °С превращается в этилен:



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

Дегидрирование алканов

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

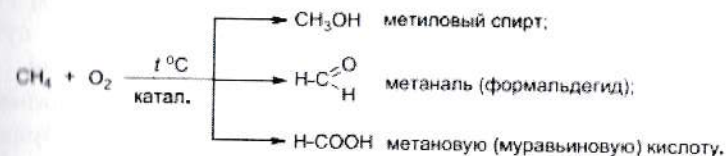


Окисление алканов

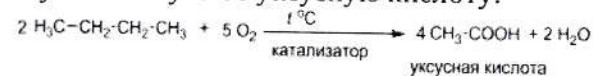
Газообразные и жидкие алканы используют в качестве топлива. При сгорании 1 моль метана (16 г) выделяется 880 кДж теплоты. В быту применяют сжиженный пропан или пропан-бутановую смесь. Горение алканов относится к реакциям полного окисления. Если кислорода достаточно, то при горении образуются углекислый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



Смеси газообразных алканов при контакте с воздухом или кислородом взрываются, поэтому утечка бытового газа или накопление метана в шахтах очень опасны. Разработаны каталитические методы окисления алканов, не приводящие к их полному разрушению до углекислого газа и воды. Так, окисляя метан в присутствии различных катализаторов и условий реакции, можно получить разные продукты окисления:



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



Следует отметить, что окисление алканов протекает по радикальному механизму.

6.11. Применение алканов

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

При разгонке нефти получают несколько фракций: бензин (температура кипения 40–180 °С, углеводороды C₆–C₁₀), керосин (температура кипения 180–230 °С, углеводороды C₁₁–C₁₂), дизельное топливо (температура кипения 230–305 °С, углеводороды C₁₃–C₁₇), мазут, из которого перегонкой под уменьшенным давлением или с водяным паром получают солярное масло (углеводороды C₁₈–C₂₅), и смазочные масла (углеводороды C₂₈–C₃₈), вазелин, твердый парафин.

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

Метан – бесцветный газ без запаха, малорастворимый в воде. Встречается в природе как болотный газ, рудничный газ.

Наибольшее содержание метана находится в природном газе. Значительное количество метана образуется при сухой перегонке каменного угля, в процессах гидрирования угля.

Метан широко используется в качестве топлива с большой теплопроводностью (50 000 кДж/кг). С воздухом он образует опасные взрывчатые смеси. Метан служит важным сырьем для химической промышленности и используется главным образом для получения синтез-газа (смесь CO и H₂), который идет на производство метанола и ряда других продуктов.

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

Парафин (смесь твердых алканов C₁₉-C₃₅) – белая твердая масса без запаха и вкуса (температура плавления 50–70°C) применяется для изготовления свечей, пропитки спичек и упаковочной бумаги, для тепловых процедур в медицине и т.д.

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

Глава 7 АЛКЕНЫ

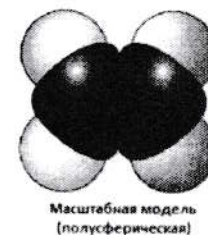
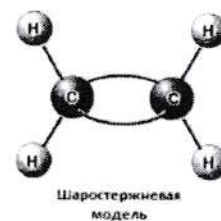
Алкенами, олефинами, или этиленовыми углеводородами, называют **непредельные** углеводороды, содержащие одну двойную углеродуглеродную связь. Общая формула алкенов – C_nH_{2n}.

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

7.1. Строение этилена

Орбитали атомов углерода, образующих двойную связь, находятся в состоянии sp²-гибридизации. Каждый атом углерода в этилене за счет перекрывания sp²-орбиталей образует три σ-связи: с соседним углеродом и с двумя атомами водорода. Три σ-связи лежат в одной плоскости, угол между их осями составляет 120°. Оставшиеся негибризованными, p-орбитали соседних атомов углерода образуют π-связь. Плоскость π-связи перпендикулярна плоскости, в которой лежат σ-связи. Длина двойной связи – около 0,133 нм (в алканах – 0,154 нм). Энергия двойной связи составляет 712 кДж/моль, а простой – 369 кДж/моль.

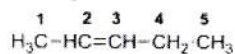
Вращение атомов углерода относительно двойной связи невозможно. Модели молекулы этилена представлены на рис. 9.



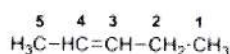
7.2. Номенклатура алкенов

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

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

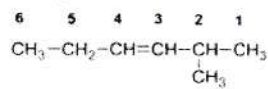


2-пентен верно!

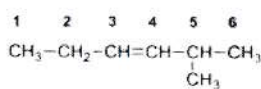


3-пентен неверно!

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



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

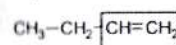


5-метил-3-гексен неверно!

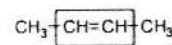
Функциональные группы, содержащие двойные связи, также имеют соответствующие тривиальные названия: $\text{CH}_2=\text{CH}-$ (винильная группа, или винил) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$ (аллильная группа, или аллил). Галогеноводород $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Br}$ можно назвать бромистый винил,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

По **рациональной номенклатуре** алкены называют как производные первого представителя ряда – этилена. Любой

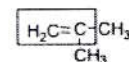
алкен рассматривают как этилен, у которого один или несколько атомов водорода замещены алкильными группами. Например:



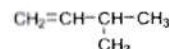
этилэтилен



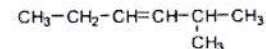
симм.диметилэтилен



несимм.диметилэтилен



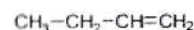
изопропилэтилен



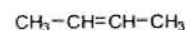
симм.этилизопропилэтилен

7.3. Изомерия алкенов

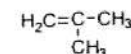
Число изомеров в ряду алкенов больше, чем у алканов. Наряду с изомерией, связанной со строением углеродной цепи, в ряду олефинов наблюдается изомерия, обусловленная положением двойной связи в цепи. Для бутенов C_4H_8 возможны три структурных изомера:



1-бутен



2-бутен

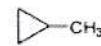


2-метилпропен.
изобутилен

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

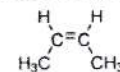


циклобутан

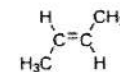


метилциклопропан

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



цис-2-бутен



транс-2-бутен

цис-Изомеры содержат большие атомы или группы атомов при углеродах с двойной связью по одну сторону от плоскости этой связи, транс-изомеры – по разные стороны. Геометрическая изомерия возможна только для тех алкенов, у которых каждый из атомов углерода, связанный двойной связью имеет два различных заместителя.

Переход одного геометрического изомера в другой возможен лишь при высоких температурах, при облучении УФ-светом или при действии катализатора.

7.4. Физические свойства

Физические свойства алкенов, по существу, такие же, как свойства алканов. Они не растворимы в воде, но хорошо растворимы в неполярных растворителях, таких как бензол, эфир, хлороформ. Их плотность меньше плотности воды и колеблется от 0,6 до 0,8 (г/мл). В гомологическом ряду она увеличивается.

Алкены с числом атомов углерода от 2 до 4 – газы, от C₅ до C₁₇ – жидкости, далее идут твердые вещества.

Температуры кипения олефинов повышаются с увеличением содержания углерода примерно на 20–30 °С при увеличении цепи на один углеродный атом. Разветвление понижает температуру кипения: цис- изомеры обычно кипят при более высокой температуре, чем транс- изомеры.

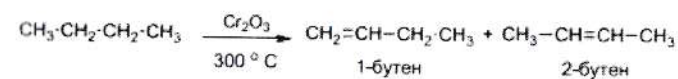
Перемещение двойной связи в центр молекулы вызывает повышение температуры плавления: транс-изомеры плавятся при более высокой температуре, чем цис-изомеры.

7.5. Способы получения алкенов

Этилен и его гомологи в очень небольшом количестве встречаются в нефти. Наибольшее содержание олефинов – в канадской нефти. В чистом виде из нефти выделены углеводороды от C₆H₁₂ до C₁₃H₂₆.

Многие простые и сложные алкены могут быть получены различными методами:

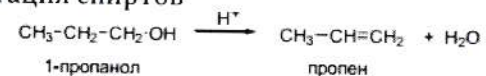
Промышленное получение низших алкенов:



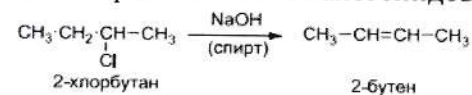
Реакции элиминирования:



а) дегидратация спиртов



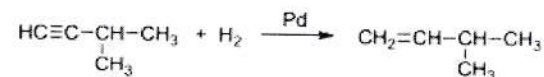
б) дегидрогалогенирование алкилгалогенидов:



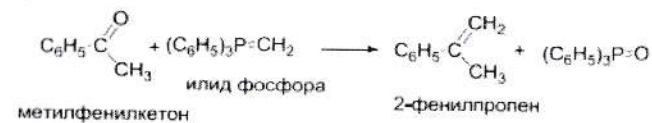
в) дегалогенирование вицинальных дигалогенидов:



Восстановление алкинов:

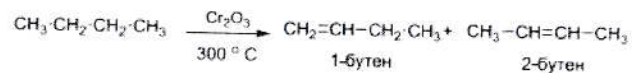


Реакция Виттига:



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

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

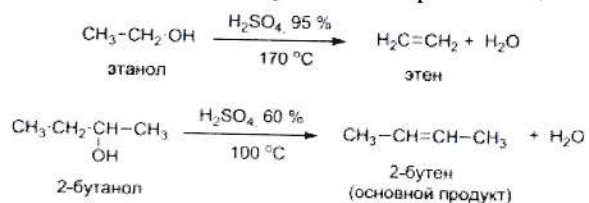


Дегидратация спиртов. Для введения в молекулу двойной углерод-углеродной связи очень часто используют реакции элиминирования (отщепления) атомов или групп от соседних атомов углерода.

Спирты превращают в алкены дегидратацией (отщеплением молекулы воды). Дегидратация протекает в присутствии кислоты и при нагревании. Реакцию обычно проводят, нагревая спирт с серной или фосфорной кислотами или пропуская пары спирта над окисью алюминия Al_2O_3 при $350\text{--}400^\circ \text{C}$.

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

первичные < вторичные < третичные



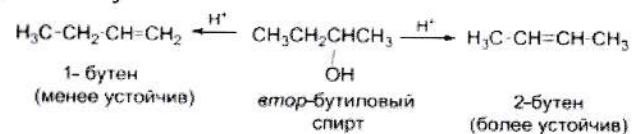
Вода отщепляется от спиртов по правилу Зайцева: атом водорода отщепляется от соседнего, наименее гидрогенизированного (имеющего меньше атомов водорода) углеродного атома, т.е. образуется алкен с большим числом алкильных заместителей при двойной связи. Эта закономерность была открыта русским химиком Зайцевым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

Ориентация. Отщепление протона от карбокатиона происходит таким образом, что предпочтительно образуется наиболее устойчивый алкен. Относительную устойчивость алкенов можно определить, исходя из числа алкильных групп, связанных с атомом углерода двойной связи, и из сопряжения с

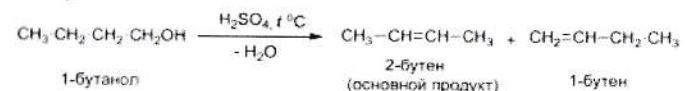
бензольным кольцом или другой двойной углерод-углеродной связью.

Например:

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



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



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

Например:

а) 1,2-гидридный сдвиг:



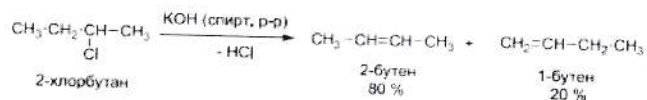
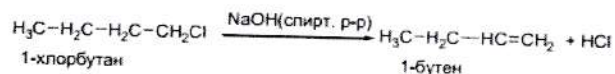
б) 1,2-алкильный сдвиг:



В нашем случае получившийся в результате перегруппировки втор-бутилкарбокатион теряет протон с образованием наиболее замещенного, а значит более

стабильного алкена – 2-бутена. 1-Бутен образуется в меньшем количестве.

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

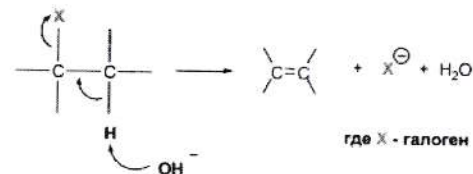


Из приведенных примеров видно, что в некоторых случаях при элиминировании образуется смесь алкенов. Когда возможно образование двух изомеров, главным продуктом реакции будет алкен, имеющий большее число алкильных групп при углеродах двойной связи. Чем больше степень замещения при двойной связи, тем термодинамически устойчивее алкен. Так, 2-хлорбутан может давать два изомера – 1-бутен и 2-бутен. Однако основным продуктом дегидрогалогенирования будет более стабильный 2-бутен.

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

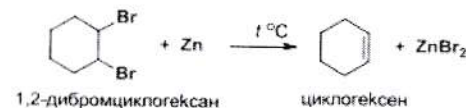
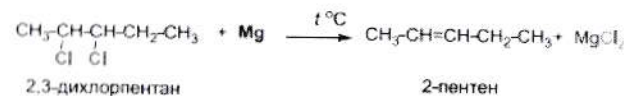
третичные > вторичные > первичные

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



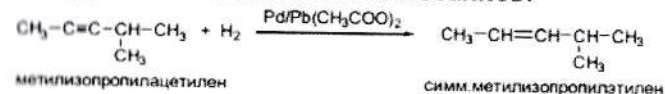
Стрелками на схеме указано направление сдвига электронов.

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

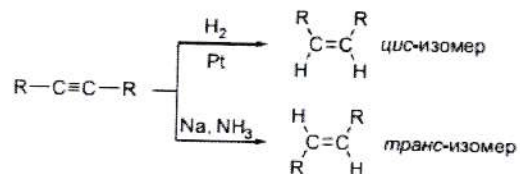


Реакция эта важна как метод, позволяющий временно «защищать» двойную связь: алкен может быть насыщен бромом, а затем регенерирован.

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

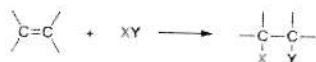


Восстановление алкинов применимо и для синтеза чистых цис- и транс-алкенов, без примеси других изомеров:



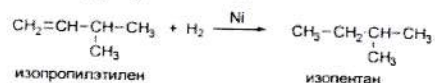
7.6. Химические свойства

Химия алкенов – это прежде всего химия углерод-углеродной связи. Двойная связь состоит из прочной π -связи и менее прочной π -связи. Поэтому типичными реакциями олефинов будут реакции, при которых происходит разрыв π -связи, т.е. реакции присоединения:



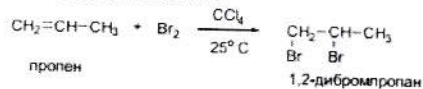
Какие реагенты могут присоединяться к $\text{C}=\text{C}$ -связи? Вследствие удаленности π -электроны в меньшей степени удерживаются ядрами атомов углерода. Эти электроны особенно доступны для реагентов с недостатком электронов (т.е. электрофилов и свободных радикалов). Таким образом, двойная связь $\text{C}=\text{C}$ -связь служит донором электронов, т.е. ведет себя как основание.

Каталитическое гидрирование:

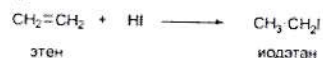


Реакции электрофильного присоединения:

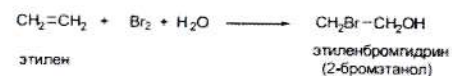
а) присоединение галогенов:



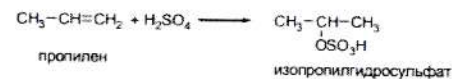
б) гидрогалогенирование:



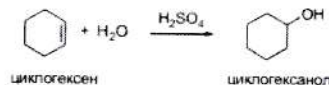
в) гипогалогенирование. Образование галогенгидринов:



г) присоединение серной кислоты:

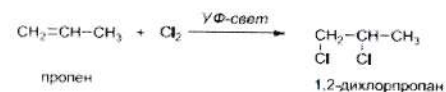


д) гидратация алкенов:

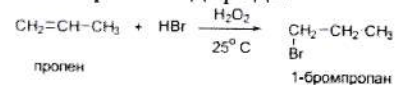


Реакции свободно-радикального присоединения:

а) присоединение галогенов:



б) присоединение бромоводорода:

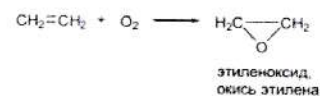


Полимеризация алкенов:

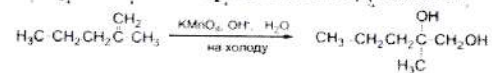


Окисление:

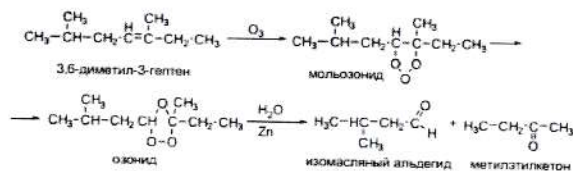
а) эпексидирование:



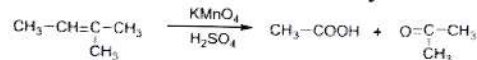
б) гидроксילирование. Образование диолов:



в) озонлиз

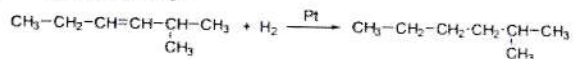


г) окисление с деструкцией в жестких условиях:



Каталитическое гидрирование

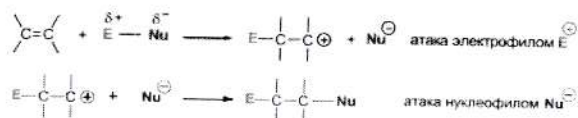
Гидрирование – общий метод превращения двойной углерод-углеродной связи в простую углерод-углеродную связь. Олефины присоединяют водород в присутствии катализаторов (Pt, Pd, Ni):



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

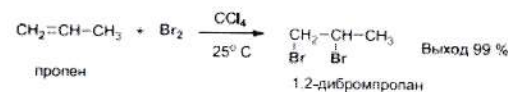
Реакции электрофильного присоединения

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



Присоединение галогенов

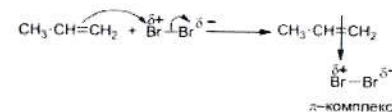
Алкены легко реагируют с растворами Br₂ или Cl₂ (I₂ значительно менее активен) в инертном растворителе, например, CCl₄, образуя вицинальные дигалогениды:



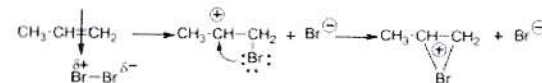
Присоединение галогена происходит быстро при комнатной температуре и не требует облучения УФ-светом. Эта реакция проходит с высоким выходом и является лучшим методом получения вицинальных дигалогенидов.

Механизм реакции:

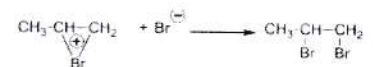
1. Молекула брома поляризуется под действием π-связи. Атом галогена, получающий частичный положительный заряд, реагирует с π-системой, образуя неустойчивый π-комплекс:



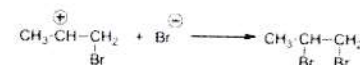
2. От π-комплекса отделяется отрицательный ион брома (Br⁻) и образуется карбокатион (или ион бромония):



3. Нуклеофил Br⁻ атакует циклический ион бромония, или карбокатион:



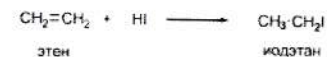
или



Реакция может проходить в темноте, следовательно, в ней не участвуют свободные радикалы.

Присоединение галогеноводородов

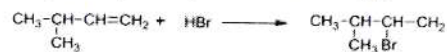
Алкены реагируют с хлористым, бромистым или иодистым водородом с образованием соответствующих алкилгалогенидов:



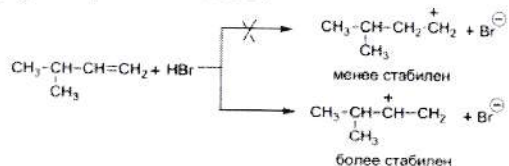
Реакцию обычно проводят, пропуская газообразный галогеноводород непосредственно в алкен. Иногда используют

растворитель средней полярности, например уксусную кислоту, которая растворяет и полярный галогеноводород, и неполярный алкен. Водные растворы галогеноводородов не применяют, чтобы не происходило присоединения воды к алкенам.

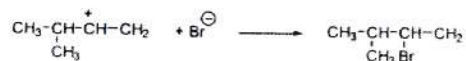
Присоединение галогеноводородов к несимметричным олефинам происходит в соответствии с правилом В.В. Марковникова (1896): при ионном присоединении кислоты к двойной углерод-углеродной связи алкена водород присоединяется к атому углерода, который имеет большее число атомов водорода (который более гидрогенизирован):



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

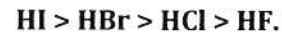


Изопропил-катион более стабилен, чем пропил-катион, благодаря положительному индукционному эффекту двух метильных групп и большему эффекту сверхсопряжения (гл. 2). Более устойчивому катиону соответствует более устойчивое переходное состояние с меньшей энергией активации. Таким образом, вторичный катион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



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

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



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

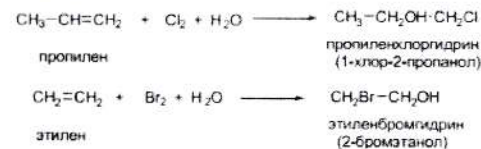
В редких случаях галогеноводороды присоединяются к алкенам против правила Марковникова. Подобное присоединение наблюдается, если при двойной связи алкена находятся сильные электроноакцепторные группы, например:



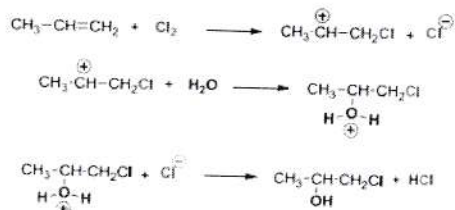
В данном случае, электроноакцепторный заместитель CF₃, благодаря сильному -I-эффекту в большей мере дестабилизирует вторичный карбокатион CH₃CH⁺CF₃, чем первичный ⁺CH₂CH₂CF₃, т.к. в последнем группа CF₃ более удалена от положительно заряженного атома углерода.

Гипогалогенирование. Образование галогенгидринов

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



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

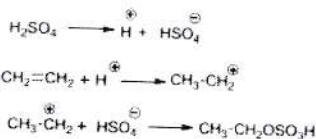


Присоединение серной кислоты

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

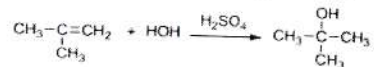


Реакция протекает по обычному механизму электрофильного присоединения в соответствии с правилом Марковникова:

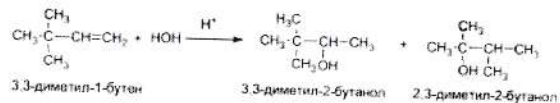


Гидратация алкенов

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



В некоторых случаях при гидратации алкенов образуется смесь спиртов:



Для объяснения этого явления рассмотрим механизм гидратации:

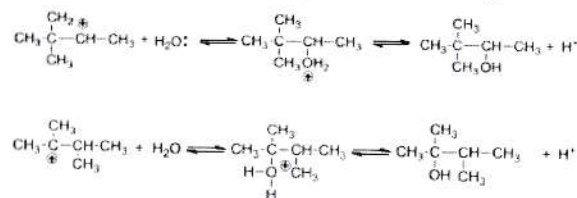
1. Реакция начинается с протонирования алкена:



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



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



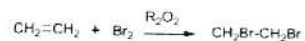
В целом реакция носит равновесный характер и сдвигается вправо с повышением избытка воды. Гидратация алкенов широко используется в промышленности для синтеза низших спиртов.

Реакции свободно-радикального присоединения

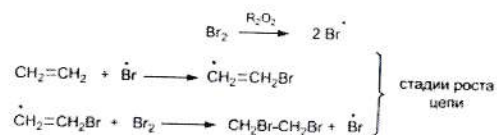
Свободные радикалы, как и катионы, являются электронодефицитными частицами. Поскольку алкен может предоставить свои π -электроны для завершения внешней электронной оболочки радикала, закономерна атака радикалами π -системы двойной связи.

Присоединение галогенов

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



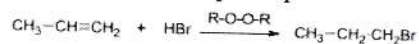
Механизм реакции:



Гидробромирование против правила Марковникова

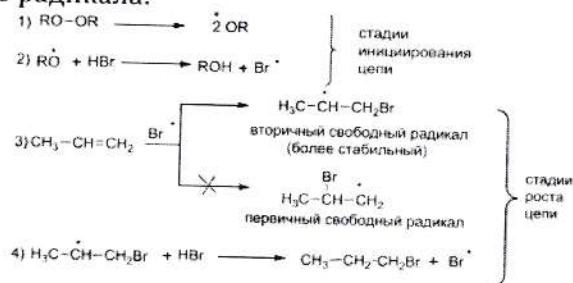
В 1939 г. М. Караш и Ф. Майо (Чикагский университет) показали, что направление присоединения бромистого водорода к алкенам может проходить против правила Марковникова, если реакцию проводить в присутствии перекисей. Такое изменение направления присоединения в присутствии перекисей часто называют «перекисным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

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



Механизм реакции

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



Реакции полимеризации

Полимеры, или высокомолекулярные соединения (ВМС), – это химические вещества, молекулы которых имеют большую молекулярную массу и состоят из большого числа

повторяющихся структурных фрагментов. Молекулярная масса полимеров иногда достигает нескольких миллионов. Молекулы полимеров называются **макромолекулами** (от греческого *makros* – большой, длинный). Полимер образуется путем последовательного присоединения (полимеризации) малых молекул, называемых мономерами.

Мономер – низкомолекулярное вещество, из которого получают полимер.

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



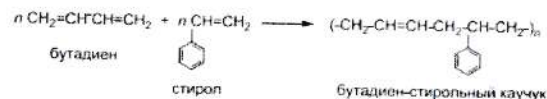
В приведенном примере в молекуле мономера присутствует двойная связь, в структурном звене полиэтилена её нет.

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

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



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

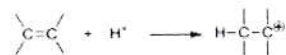


Мы используем в быту огромное количество полимеров: полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид, тефлон и др.

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

Ионная полимеризация

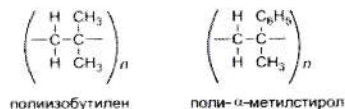
Полимеризация многих алкенов инициируется малыми количествами протонных кислот или кислот Льюиса (например: H^+ , BF_3 , $AlCl_3$). Полимеризация начинается с кислотной-основной реакции между алкеном (основанием Льюиса) и кислотой Льюиса с образованием карбокатионов (реакция Аде):



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

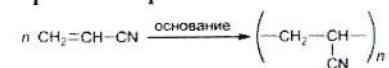
Эта цепь в конце концов может оборваться из-за какого-нибудь процесса, разрушающего катионный центр, например выброса протона и образования алкена.

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



Простые алкены не присоединяют анионы и не образуют устойчивых карбанионов. Однако если промежуточный карбанион окажется относительно устойчивым, становится возможным присоединение основания к соответствующему алкену и дальнейшее взаимодействие образующегося карбаниона с алкеном по рассмотренному выше типу.

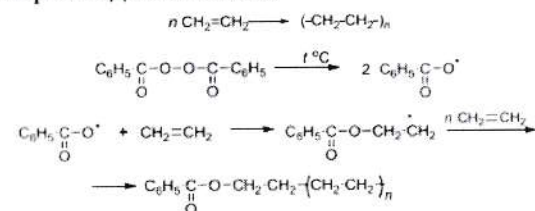
Классическим примером анионной полимеризации является образование полиакрилонитрила:



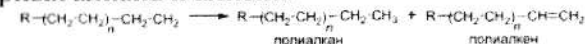
Свободнорадикальная полимеризация

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

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

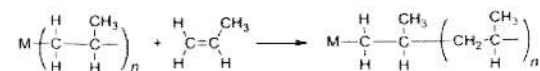


Обрыв цепи может произойти вследствие димеризации большого радикала или его диспропорционирования в смеси до полимерных алкана и алкена:



Координационная полимеризация

В 1963 г. К. Циглер и Дж. Натта получили Нобелевскую премию по химии за создание катализаторов, позволяющих контролировать процесс полимеризации алкенов, таких, как пропилен. Катализаторы Циглера – Натта представляют собой комплексные соединения, состоящие из восстановителя и соли переходного металла. Наиболее распространенный из них – комплекс триэтилалюминия с хлоридом титана $Al(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{TiCl}_4$. С помощью таких катализаторов мономер внедряется в связь между металлом и растущей полимерной цепью:



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

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

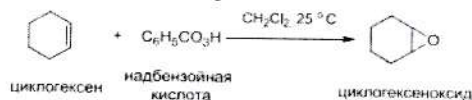
Окисление

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

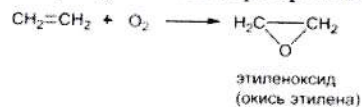
Возможные продукты окисления алкенов – эпоксиды, vicинальные диолы, альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты и диоксид углерода.

Эпоксидование

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

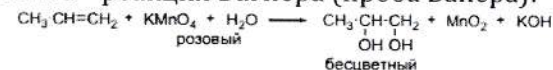


Эпоксиды образуются при окислении олефинов кислородом воздуха в присутствии серебряного катализатора:



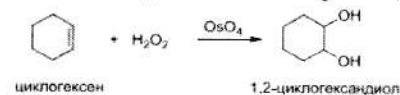
Гидроксилирование. Образование диолов

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



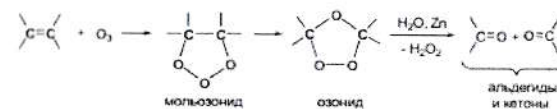
Гидроксилирование проводят при комнатной температуре в нейтральной или слабощелочной среде. Гидроксилирование алкенов – наиболее важный метод получения гликолей.

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

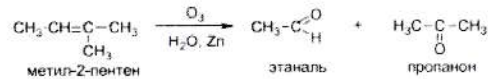
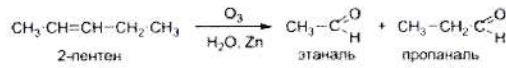


Озонолиз. Определение структуры алкенов методом озонирования

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

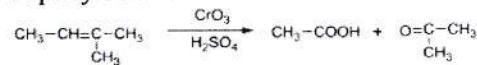


Озонида – неустойчивые взрывчатые соединения. Их обрабатывают водой в присутствии восстановителя, чтобы избежать превращения альдегидов в кислоты. Идентифицируя продукты озонирования, можно установить структуру исходного алкена, т.к. кислород оказывается присоединенным к атомам углерода, ранее связанным двойной связью. Например, для изомерных пентенов продукты озонирования различны:

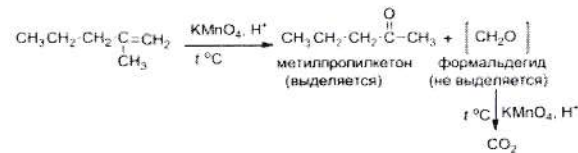


Окисление с деструкцией в жестких условиях

При действии концентрированных растворов окислителей (перманганат калия, хромовый ангидрид, хромовая кислота, азотная кислота) молекула алкена разрывается по месту двойной связи, образуя кетоны или кислоты:



Концевая группа (=CH₂) окисляется до CO₂, например:



Этот метод, как и озонирование, может использоваться для установления строения алкенов. Однако он менее надежен, поскольку применение концентрированных окислителей, таких как хромовая кислота, может привести к нежелательным побочным продуктам.

7.7. Применение алкенов

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

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

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

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

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

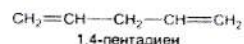
Амилены с нормальным строением изомеризуют в изоамилены.

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

Глава 8 АЛКАДИЕНЫ

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

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



1,4-пентадиен

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

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



Модель сопряженного диена – изопрена приведена на рис. 10.

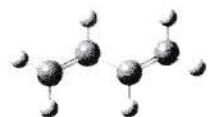
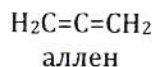


Рис. 10. Модель молекулы дивинила
(1,3-бутадиена)

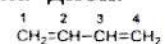
Существуют также диены с кумулированными связями (примыкающими к одному атому углероду), называемые **алленами**, например:



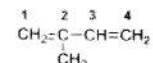
Далее рассмотрим только сопряженные диены, имеющие большое практическое значение.

8.1. Номенклатура

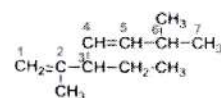
Главную цепь в алкадиенах выбирают так, чтобы она содержала обе двойные связи, и нумеруют с того конца, при котором сумма номеров положений двойных связей минимальна. В названии соответствующего алкана окончание **-ин** заменяется на **-диен**.



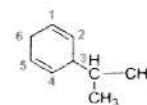
1,3-бутадиен



2-метил-1,3-бутадиен



2-метил-3-этил-1,4-гептадиен



3-изопропил-1,4-циклогексадиен

8.2. Строение сопряженных диенов

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

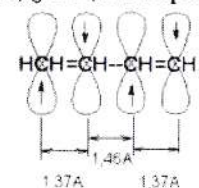


Рис. 11. Строение 1,3-бутадиена

Установлено, что двойные связи в молекуле 1,3-бутадиена (C_1-C_2 и C_3-C_4) (рис. 11) несколько длиннее (0,136 нм), чем двойная связь в этилене (0,134 нм). Простая же связь (C_2-C_3), расположенная между двумя двойными связями, короче обычной s -связи (0,146 нм в 1,3-бутадиене и 0,154 нм в этане). Причина такого «выравнивания» длин углерод-углеродных связей в дивиниле состоит в том, что $2p$ -орбитали всех четырех

углеродных атомов перекрываются между собой (правда, это перекрывание между C2 и C3 несколько меньше) с образованием единой молекулярной орбитали с равномерным по своей молекуле р-электронным облаком.

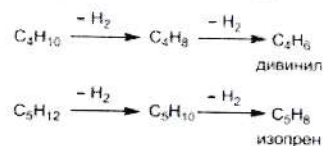
Взаимодействие двух соседних р-связей способствует процессу взаимного влияния атомов в такой системе (эффект сопряжения). Это приводит к снижению общей энергии молекулы, и в результате повышается ее устойчивость. В то же время, молекула дивинила при химических реакциях ведет себя намного активнее, чем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

8.3. Физические свойства

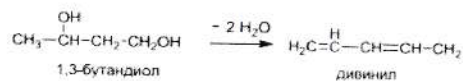
1,3-Бутадиен – легко сжижающийся газ с неприятным запахом. Изопрен – жидкость с $T_{кип}$ 34 °С. Аллен (1,2-пропадиен) – газ. По сравнению с алканами и алкенами диены имеют большие значения показателя преломления.

8.4. Способы получения сопряженных диенов

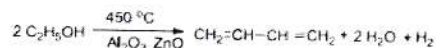
1. Дегидрирование алканов и алкенов:



2. Дегидратация двухатомных спиртов (гликолей или пинаконов):



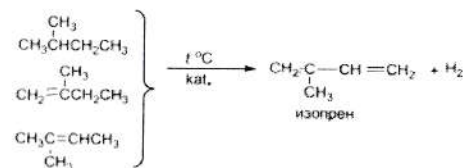
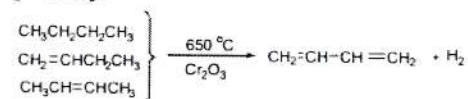
3. Дегидратация и дегидрирование этанола (метод С.В. Лебедева):



4. Дегидрирование алканов и алкенов

Основным промышленным способом получения дивинила и изопрена является дегидрирование соответствующих бутан-

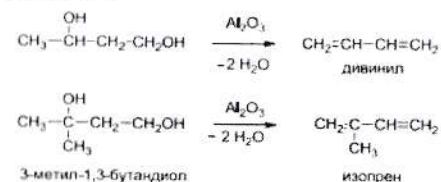
бутиленовых или изопентан-амиленовых смесей над катализатором (Cr_2O_3):



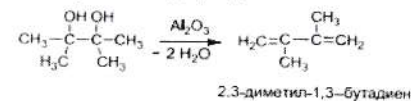
Исходные вещества выделяют из нефти путем фракционной перегонки или из попутных газов.

5. Дегидратация двухатомных спиртов (гликолей или пинаконов)

Дивинил, изопрен в промышленных масштабах получают дегидратацией гликолей:

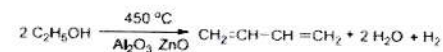


При дегидратации пинаконов (дитретичные гликоли) в присутствии оксида алюминия образуются замещенные сопряженные диеновые углеводороды:



6. Дегидратация и дегидрирование этанола

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



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

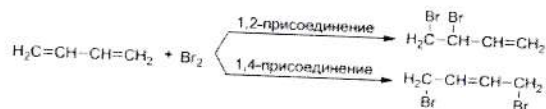
С 1932 г. благодаря реакции Лебедева и его работам по получению каучуков и резины в СССР начали получать синтетический каучук в промышленном масштабе.

8.5. Химические свойства сопряженных диенов

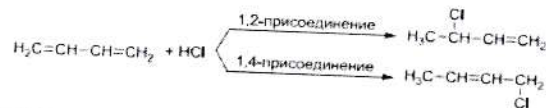
Для сопряженных диенов известны все реакции, характерные для алкенов. Однако их поведение отличается ряд особенностей. Особенность сопряженных диенов состоит в том, что две двойные связи в их молекулах функционируют как единое целое, поэтому реакции присоединения могут протекать в двух направлениях: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

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

1. Галогенирование:



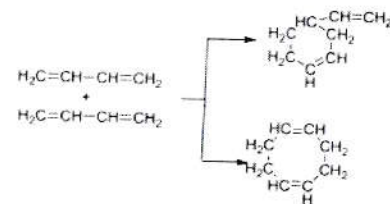
2. Гидрогалогенирование:



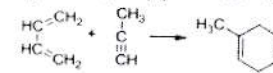
3. Гидрирование:



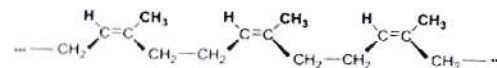
4. Димеризация:



4. Диеновый синтез (реакция Дильса - Альдера):

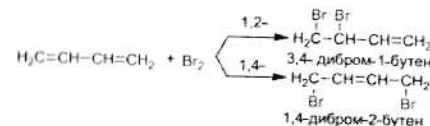


5. Полимеризация:

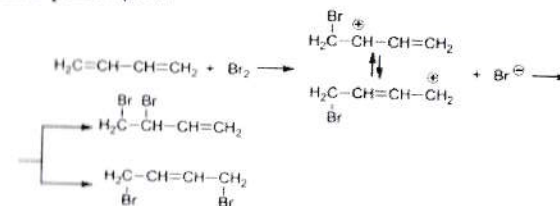


6. Галогенирование

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



Наличие двух разных типов присоединения объясняется механизмом реакции:



Промежуточно образующийся карбокатион является резонансным гибридом, в котором положительный заряд рассредоточен между атомами углерода в положениях 2 и 4, и поэтому содержит два реакционных центра, по которым может присоединяться нуклеофил (Br⁻). Соотношение продуктов определяется температурой реакции. Продукт 1,4-присоединения термодинамически более стабилен и

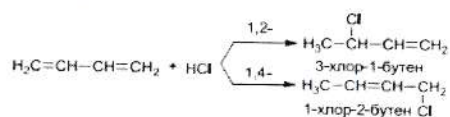
преобладает при проведении реакции в условиях термодинамического контроля (40 °С). Продукт 1,2-присоединения образуется с большей скоростью и преобладает при проведении реакции в условиях кинетического контроля (-80 °С). Энергетическая диаграмма процесса бромирования бутадиена представлена на рис. 11.



Рис. 11. Энергетическая диаграмма процесса бромирования 1,3-бутадиена

7. Гидрогалогенирование

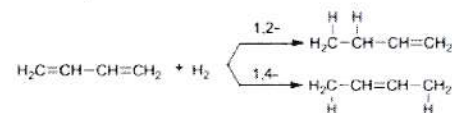
Аналогично протекает присоединение галогеноводородов к сопряженным диенам:



При этом присоединение осуществляется по правилу Марковникова. Если присоединение HCl идет при -80 °С, то образуется 80 % продукта 1,2-присоединения и 20 % продукта 1,4-присоединения; если же реакцию проводить при 40 °С, то соотношение продуктов будет обратным.

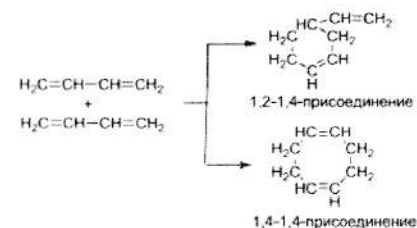
8. Гидрирование

При гидрировании выход продуктов 1,4- или 1,2-присоединения зависит от характера реагента и от условий проведения реакции. Например, водород в момент выделения (при взаимодействии цинка с соляной кислотой) присоединяется в положения 1,4-, а газообразный водород (над катализатором Ni) – в положения 1,2- или гидрирует диен полностью – до бутана:



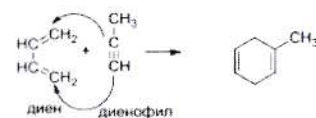
Димеризация

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



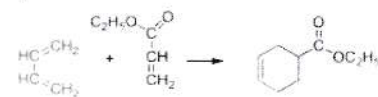
Диеновый синтез. Реакция Дильса – Альдера

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



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

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



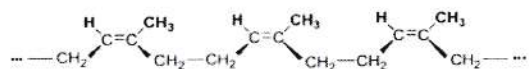
Диеновый синтез широко используют в органической химии для синтеза циклических и полициклических

соединений, а также как метод аналитического определения диенов.

Полимеризация сопряженных диенов. Каучуки

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

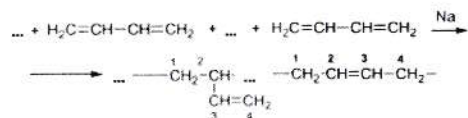
Натуральный каучук – природный высокомолекулярный непредельный углеводород состава $(C_5H_8)_n$, где n составляет 1000–3000 единиц. Установлено, что этот полимер состоит из повторяющихся звеньев 1,4-цис-изопрена и имеет стереорегулярное строение:



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

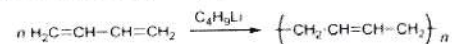
Полимеризация 1,3-диенов может протекать либо по типу 1,4-присоединения, либо по смешанному типу 1,2- и 1,4-присоединения. Направление присоединения зависит от условий проведения реакции.

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



В присутствии органических пероксидов (радикальная полимеризация) также образуется полимер нерегулярного строения со звеньями 1,2- и 1,4-присоединения. Каучуки

нерегулярного строения характеризуются невысоким качеством при эксплуатации. Избирательное 1,4-присоединение происходит при использовании металлоорганических катализаторов (например, бутиллития C_4H_9Li), который не только инициирует полимеризацию, но и определенным образом координирует в пространстве присоединяющиеся молекулы диена:



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

Для практического использования каучуки превращают в резину

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

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

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

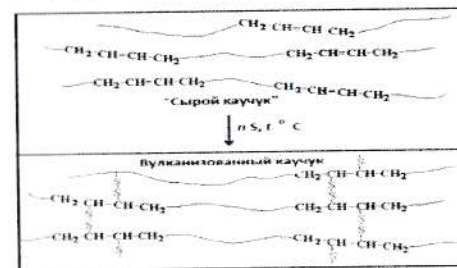
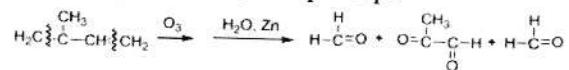


Рис. 12. Превращение каучука в резину

8.6. Анализ алкадиенов

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

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



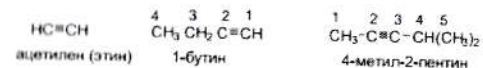
Глава 9 АЛКИНЫ

Алкинами называют углеводороды состава $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$, содержащие одну тройную углерод-углеродную связь. Простейший представитель этого класса – ацетилен C_2H_2 , поэтому алкины называют также ацетиленами, или замещенными ацетиленами.

9.1. Номенклатура

Существует два способа построения названий алкинов.

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



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



Поскольку радикал $\text{HC}\equiv\text{C}-$ называют «этинил» или «ацетиленил», то можно использовать названия органических соединений как замещенных этим радикалом. Тогда фенилацетилен $\text{HC}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ будет называться этинилбензолом.

9.2. Строение ацетилена

Тройная связь между двумя атомами углерода образуется за счет перекрывания двух sp-гибридных орбиталей и четырех p-орбиталей, дающих две π-связи (рис.13):

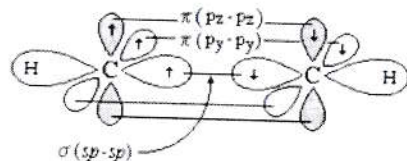


Рис. 13. Строение тройной связи в ацетилене

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

Молекула ацетилена имеет линейное строение:



Рис. 14. Модели молекулы ацетилена:

а – шаростержневая модель; б – атомно-орбитальная модель

9.3. Физические свойства

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

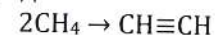
Растворимость низших алкинов в воде несколько выше, чем алкенов и алканов, однако она все же очень мала. Алкины хорошо растворимы в неполярных и малополярных органических растворителях, таких, как бензол, лигроин, эфир, четыреххлористый углерод.

9.4. Способы получения

Основными способами получения алкинов являются следующие

Промышленное получение ацетилена:

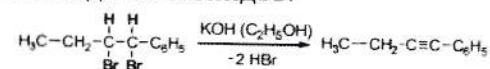
1) пиролиз углеводородов



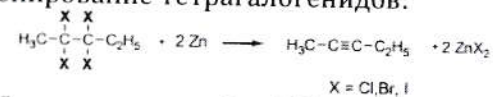
2) гидролиз карбида кальция



3) Дегидрогалогенирование вицинальных и гемеинальных дигалогенидов:

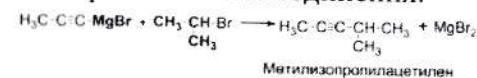


4) Дегалогенирование тетрагалогенидов:

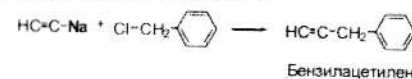


5) Синтез гомологов ацетилена:

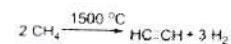
а) через магнийорганические соединения:



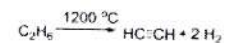
б) через ацетилениды металлов:



7) Пиролиз алканов. Ацетилен получают в промышленности путем высокотемпературного крекинга метана:



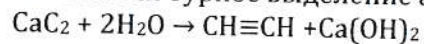
или его ближайших гомологов – этана и пропана, причем в этом случае ацетилен образуется при более низких температурах:



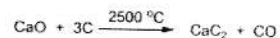
Можно получать ацетилен пиролизом жидких углеводородов. Сырьем в этих способах служит природный газ или нефть.

8) Гидролиз карбида кальция

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



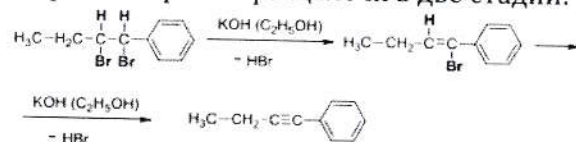
Карбид кальция, в свою очередь, получают, прокаливая на электрических печах оксид кальция и кокс:



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

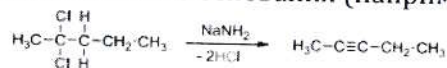
9) Дегидрогалогенирование вицинальных и геминальных дигалогенидов

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

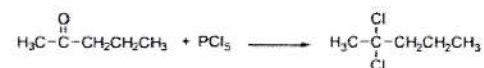


Дегидрогалогенирование вицинальных дигалогенидов имеет особое значение, поскольку такие дигалогениды можно получить из соответствующих алкенов присоединением галогена, т.е. это метод превращения (в несколько стадий) двойной связи в тройную.

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

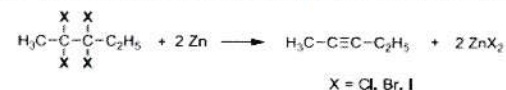


Геминальные дигалогениды можно получать из кетонов, действуя на них пятихлористым фосфором:



10) Дегалогенирование тетрагалогенидов

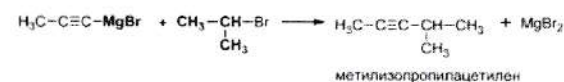
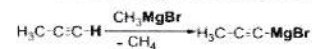
Дегалогенирование тетрагалогенидов несколько ограничено, потому что эти галогениды обычно получают из алкинов. Как и в случае двойной связи, тройную связь можно защитить превращением в тетрагалогенид с последующим образованием тройной связи под действием цинка.



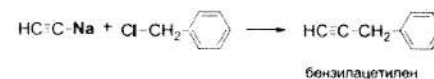
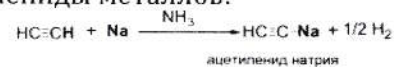
11) Синтез гомологов ацетилена

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

а) с использованием магнийорганических соединений:



б) через ацетилениды металлов:



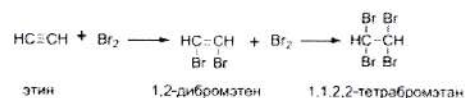
9.5. Химические свойства

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

замещения водорода при тройной связи, который обладает слабыми кислотными свойствами.

1. Электрофильное присоединение A_E:

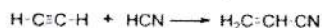
а) галогенирование:



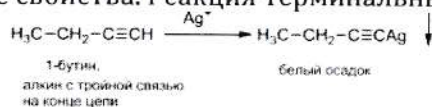
б) гидрогалогенирование:



2. Нуклеофильное присоединение A_D:



3. Кислотные свойства. Реакция терминальных алкинов:



4. Реакции окисления и восстановления:



5. Реакции олигомеризации:



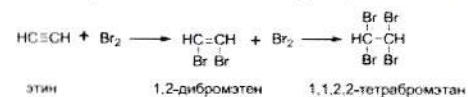
Электрофильное присоединение

Реакции электрофильного присоединения A_E для ацетилена и его гомологов являются типичными. Отличие алкинов от алкенов заключается в том, что реакции присоединения могут протекать в две стадии. На первой стадии идет присоединение к тройной связи с образованием двойной связи, а на второй стадии – присоединение к двойной связи. Реакции присоединения для алкинов протекают медленнее, чем для алкенов. Это объясняется тем, что π-электронная плотность тройной связи расположена более

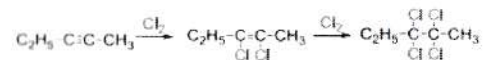
компактно, чем в алкенах, и поэтому менее доступна для взаимодействия с различными реагентами. Атомы углерода в состоянии sp-гибридизации более электроотрицательны, чем атомы углерода в состоянии sp²-гибридизации. Это также снижает реакционную способность π-электронов по отношению к электрофильным агентам:

а) галогенирование.

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

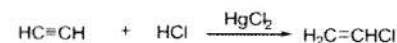


Аналогично протекает реакция с хлором:

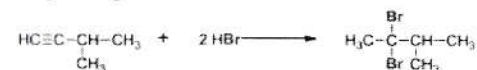


б) гидрогалогенирование.

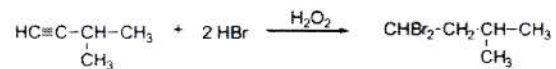
Галогеноводороды присоединяются к тройной связи труднее, чем к двойной связи. Реакция протекает по электрофильному механизму, однако, на первой стадии требуется активация солями ртути. Из ацетилена при этом можно получить винилхлорид (хлорэтен), который не используется для получения важного полимера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



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

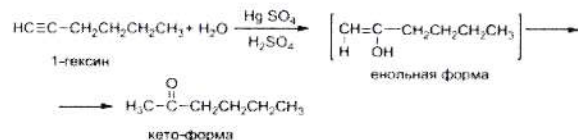


Следует отметить, что в присутствии перекиси водорода HBr при соединяется к несимметричным алкинам против правила Марковникова по радикальному механизму:



в) гидратация, реакция Кучерова.

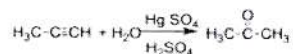
Присоединение воды к алкинам катализируется солями ртути (II):



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

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

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

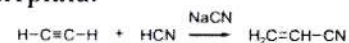


Реакция каталитической гидратации алкинов была открыта М.Г. Кучеровым (1881 г.) и носит его имя.

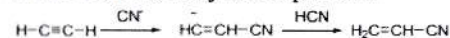
Нуклеофильное присоединение

Алкины, в отличие от алкенов, способны вступать в реакции нуклеофильного присоединения. Это можно объяснить тем, что в линейной молекуле алкина атом углерода становится более доступным для атаки нуклеофилами.

Винильная кислота присоединяется к ацетилену в присутствии цианидов щелочных металлов с образованием важного мономера акрилонитрила:



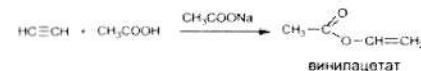
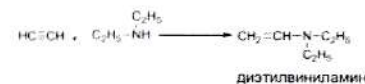
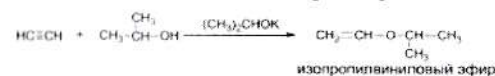
Реакция проходит через промежуточное образование винильных карбанионов. Относительно высокая стабильность последних и является причиной повышенной активности ацетиленов по отношению к нуклеофилам:



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



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



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

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



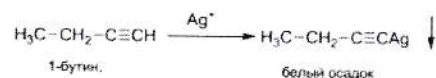
Кислотные свойства. Реакция замещения «ацетиленового» атома водорода

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

а) образование ацетиленидов металлов:



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

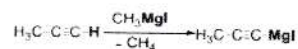


Ацетилениды серебра и меди как соли очень слабых кислот легко разлагаются при действии хлороводородной кислоты с выделением исходного алкина:

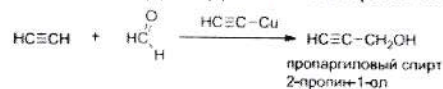


Таким образом, используя реакции образования и разложения ацетиленидов, можно выделять алкины из смесей с другими углеводородами;

б) взаимодействие с магниорганическими соединениями. Реакция Июича:

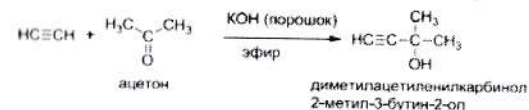


в) взаимодействие с альдегидами. Реакция Реппе:

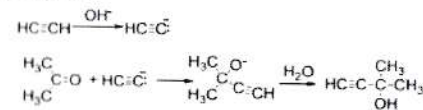


Данная реакция используется для получения **первичных и вторичных спиртов**, содержащих тройную связь;

г) взаимодействие с кетонами. Реакция Фаворского:



Механизм реакции:



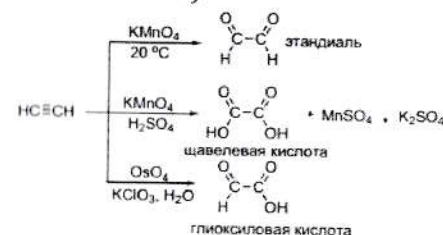
Данная реакция используется для получения **третичных спиртов**, содержащих тройную связь.

Реакции окисления и восстановления

Окисление:

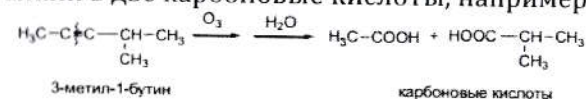
а) окисление в мягких условиях.

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



б) озонлиз.

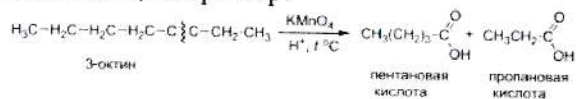
Озон расщепляет тройную углерод-углеродную связь, превращая алкин в две карбоновые кислоты, например:



в) окисление в жестких условиях.

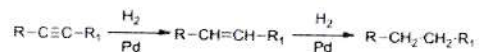
При жестком окислении (нагревание, концентрированные растворы, кислая среда) происходит расщепление углеродного

скелета молекулы алкина по тройной связи и образуются карбоновые кислоты, например:

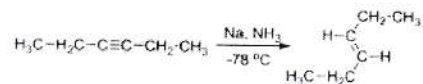


Восстановление:

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



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

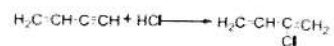


Реакция олигомеризации

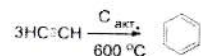
В присутствии катализаторов алкины могут реагировать друг с другом, причем в зависимости от условий образуются различные продукты. Так, под действием водного раствора CuCl и NH_4Cl ацетилен димеризуется, давая винилацетилен:



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



При пропускании ацетилена над активированным углем при 600°C происходит тримеризация ацетилена с образованием бензола:



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

9.6. Применение

На основе ацетилена развились многие отрасли промышленности

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

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

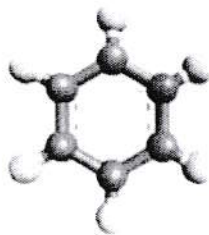
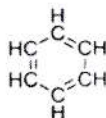
Глава 10 АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (АРЕНЫ)

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

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

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

Формула, отражающая строение молекулы бензола (рис. 15), была впервые предложена немецким химиком Кекуле (1865).



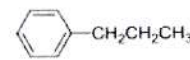
140

10.1. Классификация и номенклатура

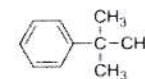
Арены, или бензоидные углеводороды, по структуре подразделяют на **моноклинические** и **полициклические**. К моноклическим аренам относят все производные бензола с одним кольцом:



бензол



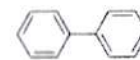
пропилбензол



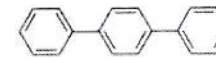
трет-бутилбензол

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

Ряд бифенилов:

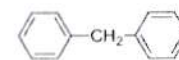


бифенил,
дифенил

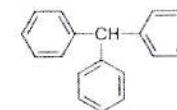


терфенил

Ряд дифенилметанов:

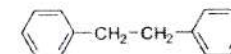


дифенилметан



трифенилметан

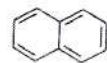
Ди- и полиарилалканы называют как арилзамещенные алканы:



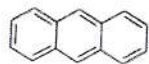
1,2-дифенилэтан

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

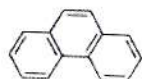
141



нафталин



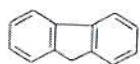
антрацен



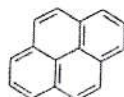
фенантрен



инден

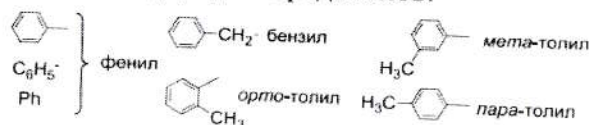


флуорен



пирен

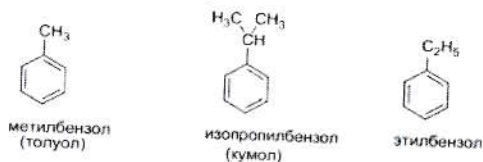
При рассмотрении номенклатуры моноциклических аренов необходимо запомнить названия приведенных ниже ароматических углеводородных радикалов:



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

Так, соединение, в котором один из атомов водорода заменен этильной группой, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{CH}_3$ называется этилбензолом, а соединение, в котором атом водорода заменен атомом хлора – $\text{C}_6\text{H}_5\text{-Cl}$ – хлорбензолом и т.д.

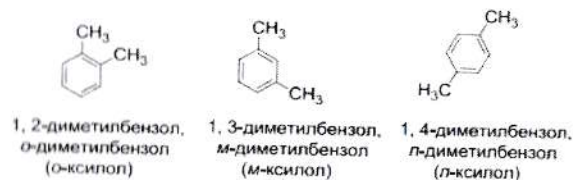
Многие монозамещенные бензолы имеют тривиальные названия (указаны в скобках):



Дизамещенные бензолы называют как производные бензола, используя нумерацию или приставки (орто-, мета-, пара-). Два заместителя, расположенные при соседних атомах кольца, находятся в орто-положении относительно друг друга (1,2-положения кольца). Два заместителя, расположенные через один атом кольца, находятся в мета-положении, что соответствует нумерации 1,3. Два заместителя, расположенные

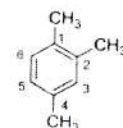
у противоположных атомов бензольного кольца (т.е. разделены двумя атомами углерода), находятся в пара-положении (1,4). Сокращенно орто-, мета- и пара-положения обозначают одной буквой о-, м-, п-. Те же обозначения положений заместителей используют и с тривиальными названиями.

Таким образом, различают следующие изомеры диметилбензолов:



Иногда употребляется полное название сложного монозамещенного бензола. Тогда дизамещенный бензол называют как производное этого монозамещенного соединения. Например, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ обычно называют фенилуксусной кислотой. Три производные фенилуксусной кислоты, несущие атом брома в бензольном кольце, называются о-, м- и п-бромфенилуксусными кислотами.

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



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

10.2. Строение бензола. Ароматичность

Каждый атом углерода в молекуле бензола находится в состоянии sp^2 -гибридизации. Он связан с двумя соседними атомами углерода и атомом водорода тремя σ -связями. В результате образуется плоский шестиугольник: все шесть атомов углерода и все σ -связи C–C и C–H лежат в одной

плоскости. Электронное облако четвертого электрона (p-электрона), не участвующего в гибридизации, имеет форму гантели и ориентировано перпендикулярно к плоскости бензольного кольца. Такие p-электронные облака соседних атомов углерода перекрываются над и под плоскостью кольца.

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

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

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

Очевидно, делокализация π -электронов в бензольном кольце, приводящая к неразличимости π -связей, дает выигрыш энергии по сравнению с состоянием, когда эти связи локализованы. Реакции, приводящие к нарушению системы π -связей, приводят к потере этого выигрыша и поэтому

затруднены. Этим и объясняется устойчивость бензола к действию большинства восстановителей, окислителей и электрофильных реагентов.

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

Устойчивость соединения к действию окислителей или других электрофильных реагентов зависит от реакционной способности последних и особенностей строения субстрата. В связи с этим долгое время понятие ароматичности формулировалось не всегда однозначно.

В 1931 г. на основании представлений квантовой механики Э. Хюккель дал определение, позволяющее производить отнесение той или иной системы к ароматической.

Правило Хюккеля: ароматической является плоская моноциклическая сопряженная система, содержащая $(4n + 2)$ π -электронов

(где $n = 0, 1, 2, \dots$). Так, для бензола число π -электронов равно 6; таким образом, он удовлетворяет Хюккелевскому критерию ароматичности ($n = 1$). Число $(4n + 2)$ называется Хюккелевским числом электронов.

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



циклобутadiен
молекула плоская

Таким образом, можно сформулировать критерии ароматичности:

- 1) высокая ненасыщенность;
- 2) плоское строение молекулы (копланарность);

3) циклическая система делокализованных π -электронов, число которых равно $(4n + 2)$, где $n = 0, 1, 2, \dots$;

4) склонность к реакциям замещения.

10.3. Физические свойства

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

Арены малорастворимы в воде, но во всех соотношениях смешиваются с органическими растворителями – спиртом, эфиром, ацетоном, жидкими углеводородами. Жидкие арены сами являются хорошими растворителями органических веществ. Они легко воспламеняются и горят ярким, сильно коптящим пламенем. Арены служат хорошим моторным топливом: добавки в бензин бензола и его гомологов (толуол, ксилолы) повышают его качество (октановое число).

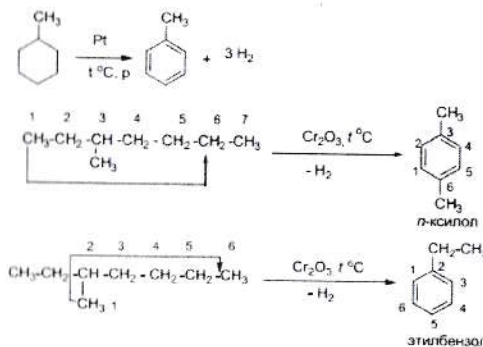
Многие арены токсичны, а некоторые полициклические конденсированные арены (бензопилены) обладают канцерогенными свойствами.

10.4. Способы получения

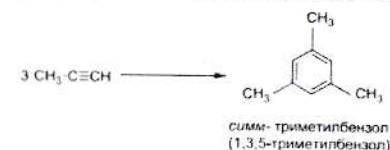
К способам получения аренов относятся следующие:

Выделение из природных источников.

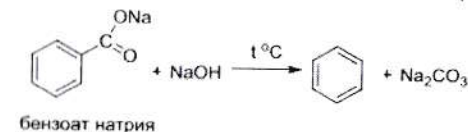
Каталитическое дегидрирование циклоалканов и каталитическая дегидроциклизация алканов, например:



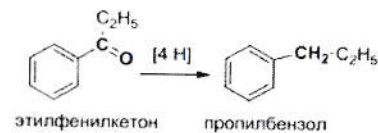
Тримеризация ацетилена и его гомологов (см. разд. 8.5.5):



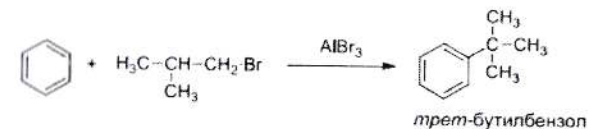
Сплавление солей ароматических кислот со щелочью:



Восстановление ароматических кетонов:



Алкилирование ароматических углеводородов (применяется для получения гомологов бензола):



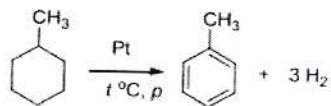
Выделение из природных источников

Главными сырьевыми источниками ароматических соединений являются каменный уголь и нефть. При коксовании каменного угля при $1000-1200^\circ\text{C}$ образуется кокс,

коксовый газ, каменноугольная смола и аммиачная вода. Смола, полученная при высоких температурах коксования (1000 °C и выше), содержит в основном ароматические соединения. Из 1 т каменноугольной смолы получается около 16 кг бензола, 2,5 кг толуола, 0,3 кг ксилолов, 40–60 кг нафталина, 5–20 кг антрацена, 20 кг веществ фенольного характера.

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

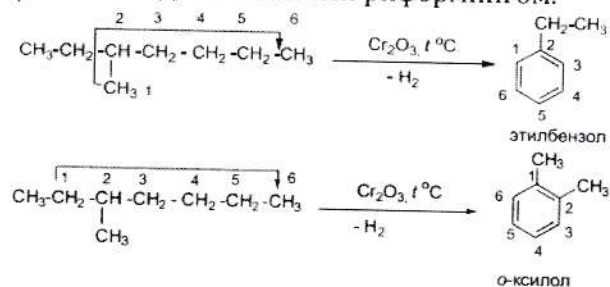
Каталитическое дегидрирование циклоалканов и каталитическая дегидроциклизация алканов



В качестве катализаторов используют платину, палладий, никель.

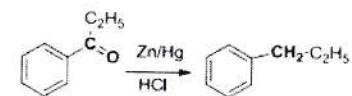
Ароматизации могут подвергаться производные циклогексана и циклопентана.

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

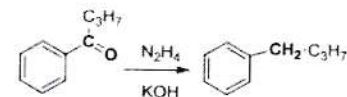


Восстановление ароматических кетонов

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



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



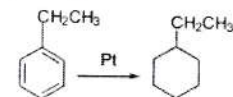
Необходимые кетоны легко получают по реакции Фриделя –

Крафтса с ацилхлоридами. В отличие от реакции алкилирования этот метод не осложняется перегруппировками.

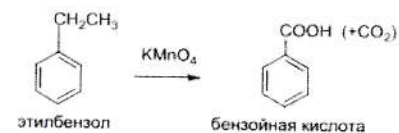
10.5. Химические свойства

Реакции моноциклических аренов:

1. Гидрирование, например:

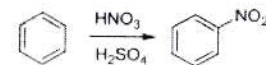


2. Окисление, например:

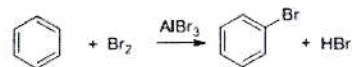


3. Электрофильное замещение в ароматическом ряду:

а) нитрование, например:



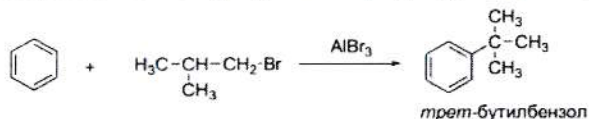
б) галогенирование, например:



в) сульфирование, например:



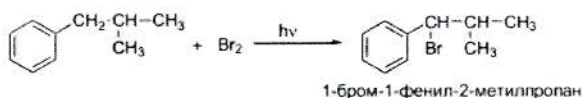
г) алкилирование по Фриделю – Крафтсу, например:



д) ацилирование по Фриделю – Крафтсу, например:

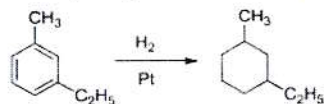


4. Радикальное замещение в боковую цепь. Галогенирование, например:



Гидрирование

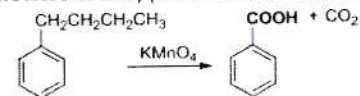
Бензол реагирует с водородом в присутствии катализатора с образованием циклогексана. Аналогично алкилбензолы превращаются в алкилциклогексаны: так, толуол дает метилциклогексан, а м-ксилол – 1,3-диметилциклогексан. Во многих случаях наиболее важным методом получения чистого алкилциклогексана является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



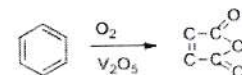
Окисление

Хотя бензол и алканы совершенно нереакционноспособны по от-

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



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



Реакция окисления используется:

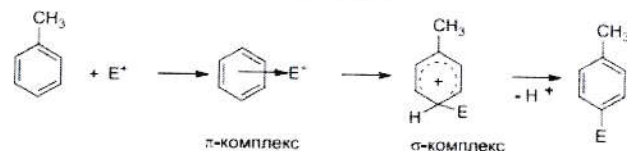
- для синтеза карбоновых кислот;
- для идентификации алкилбензолов.

Электрофильное замещение

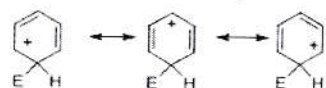
Электрофильное замещение является наиболее характерным типом реакций для ароматических углеводородов.

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

образованием конечного продукта, в котором электрофильная частица заменила атом водорода:



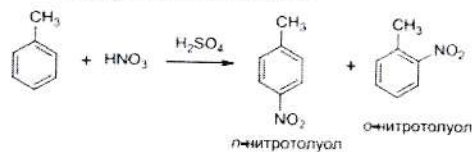
Промежуточный σ -комплекс стабилизирован за счет сопряжения оставшихся двойных связей с карбокатионным центром. В результате сопряжения положительный заряд σ -комплекса делокализован по кольцу. Эта делокализация может быть изображена набором следующих резонансных структур:



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

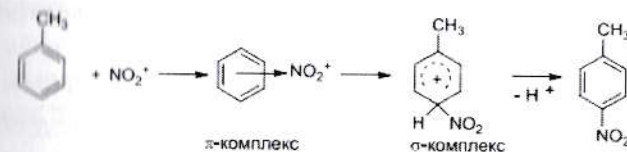
Нитрование

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



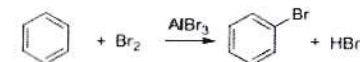
Механизм реакции S_{E} :

1. Образование электрофила:

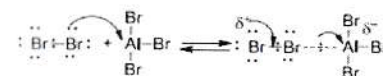


Галогенирование

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



Роль кислоты Льюиса в данном случае состоит в том, что бром (или хлор), выступая основанием, отдает электронную пару одного из атомов галогениду алюминия. В результате происходит сильная поляризация связи Br-Br и один из его атомов становится достаточно электрофильным, вступая в кислотно-основное взаимодействие с молекулой брома (или хлора):



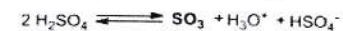
Сульфирование

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



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

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

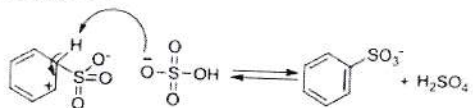


Процесс сульфирования начинается с того, что молекула ароматического углеводорода поставляет пару электронов атому серы молекулы серного ангидрида. Сера ведет себя как акцептор электронной пары по двум причинам. Во-первых, три (электроотрицательных) атома кислорода, связанные с атомом серы, делают его электрононасыщенным.

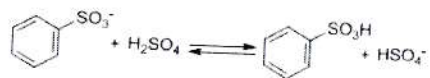
Во-вторых, образующаяся группировка SO_3^- резонансно стабилизирована. Принципиальным отличием механизма сульфирования от механизма других реакций S_E является обратимость реакции



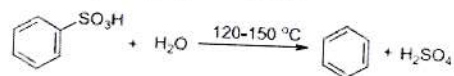
σ -Комплекс отщепляет протон с образованием аниона бензолсульфокислоты:



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

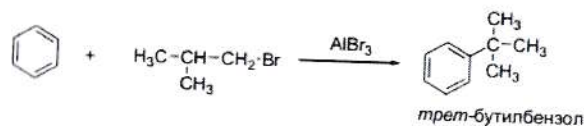


Каждая стадия сульфирования обратима, и в целом весь процесс является обратимым. При обработке бензолсульфокислоты перегретым водяным паром происходит обратная реакция - десульфирование:



Алкилирование по Фриделю - Крафтсу

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

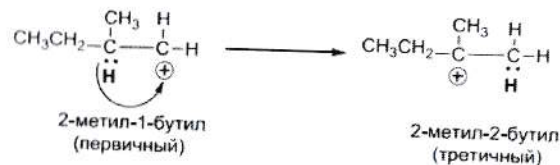


Данная реакция осложняется тем, что карбокатионы, участвующие в реакции S_E , подвержены перегруппировкам с образованием наиболее устойчивого карбокатиона, который затем и вступает в реакцию с бензолом.

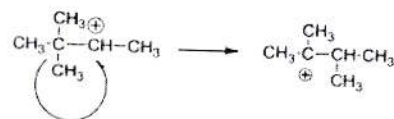
Перегруппировки

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

1,2-гидридный сдвиг:



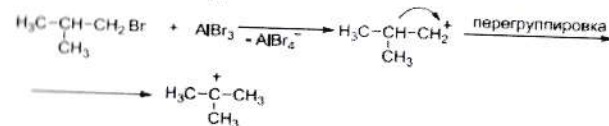
1,2-метильный сдвиг:



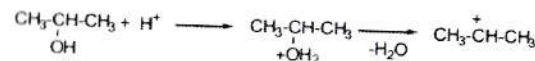
Механизм реакции алкилирования:

1. Образование электрофила:

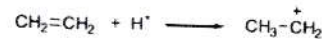
а) из алкилгалогенида:



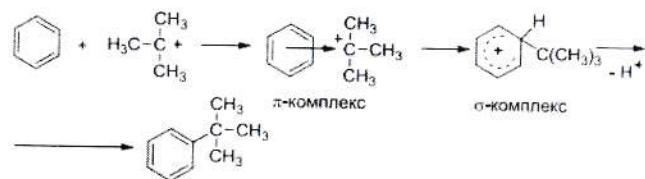
б) из спирта:



в) из алкена:



2. Механизм реакции SE:



Ацилирование по Фриделю – Крафтсу

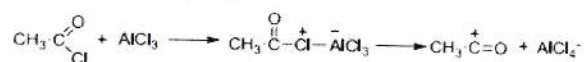
Реакция ацилирования представляет собой важнейший метод синтеза ароматических кетонов путем замещения атома водорода в ядре на ацильную группу RCO-. В качестве ацилирующих агентов используют хлорангидриды RCOCl и ангидриды кислот (RCO)₂O:



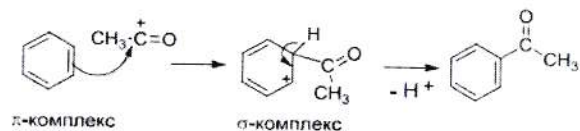
Ацилирование по Фриделю – Крафтсу осуществляется с участием катализаторов – кислот Льюиса.

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

1. Образование электрофила:



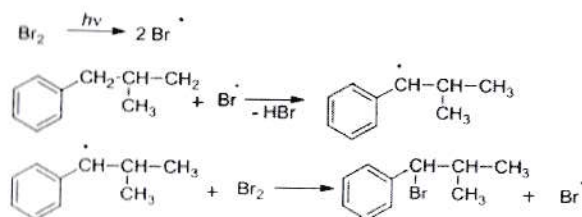
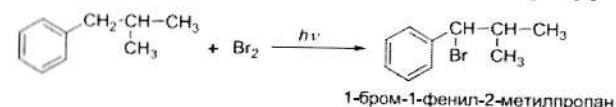
2. Атака бензольного кольца этим ацилий-катионом приводит к образованию конечного продукта:



Радикальное замещение в боковую цепь. Галогенирование

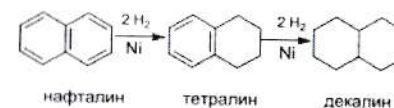
Наряду с реакциями электрофильного замещения в ароматическом ядре, для алкилбензолов характерны реакции в

боковой цепи. Среди них наиболее важная – галогенирование. Эта реакция протекает по цепному механизму, как и радикальное галогенирование алканов, и включает стадии инициирования, роста и обрыва цепи. Для инициирования образования радикальных частиц используется ультрафиолетовое облучение или высокие температуры.

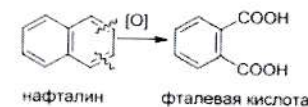


Реакции полициклических аренов

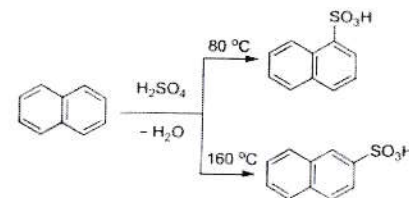
1. Гидрирование:



2. Окисление:

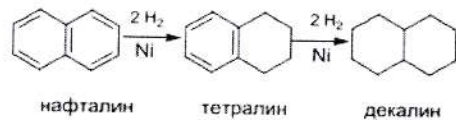


3. Электрофильное замещение:

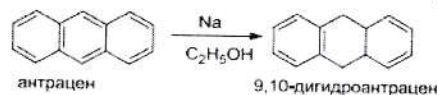


Гидрирование

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



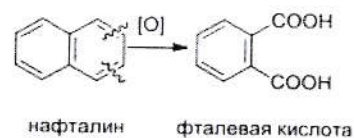
Антрацен легко гидрируется в положения 9 и 10 водородом в момент выделения, например, натрием в кипящем спирте:



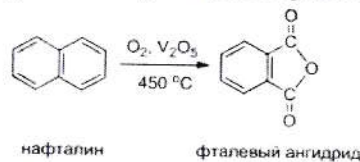
При исчерпывающем каталитическом гидрировании образуется пергидроантрацен $C_{14}H_{24}$.

Окисление

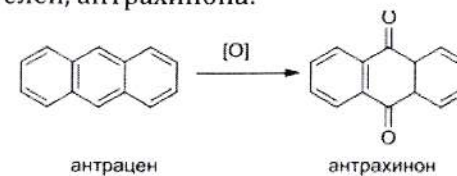
Нафталин окисляется легче, чем бензол, при этом одно из бензольных ядер разрушается, а его углеродные атомы превращаются в карбоксильные группы и образуется дикарбоновая, фталевая кислота:



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



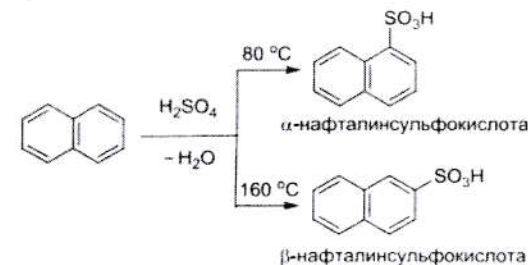
Окисление антрацена хромовой смесью и другими окислителями приводит к образованию ценного полупродукта в химии красителей, антрахинона:



Электрофильное замещение

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

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



α -Нафталинсульфо кислота превращается при нагревании до 160 °С в β -изомер, т.е. последний изомер термодинамически более стабилен.

10.6. Применение ароматических углеводов

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

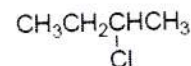
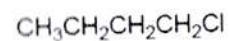
Полициклические арены могут служить исходным материалом для синтеза различных полупродуктов, красителей и лекарственных веществ. Например, частично гидрированные производные тетрацена (например, 2,3-бензантрацен – углеводород с четырьмя линейно конденсированными ядрами) лежат в основе важных антибиотиков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

Глава 11 ОРГАНИЧЕСКИЕ ГАЛОГЕНИДЫ

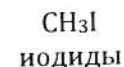
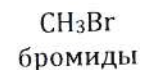
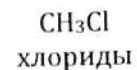
Органические галогениды – это производные углеводородов, бразующиеся при замене одного или несколько атомов водорода на атомы галогенов.

Многообразие органических галогенидов обусловлено следующими факторами:

1. Положением атома галогена в углеводородном радикале



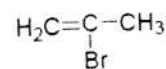
2. Природой атома галогена



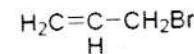
3. Природой углеводородного радикала



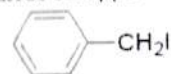
алкилгалогениды



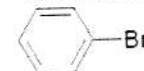
винилгалогениды



аллилгалогениды

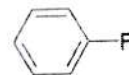


бензилгалогениды

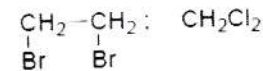


арилгалогениды

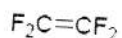
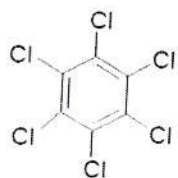
4. Количеством атомов галогена



моногоалогениды



дигалогениды



полигалогениды

11.1. НОМЕНКЛАТУРА

По систематической номенклатуре органические галогениды называют как производные соответствующих углеводородов, используя общие правила:

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	$\text{F}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	$\text{H}_2\text{C}=\underset{\text{Br}}{\text{C}}-\text{CH}_3$
бромбутан	2-фтор-1-хлорэтан	2-бромпропен
2,3-дибромциклогексен	иодбензол	6-фтор-2-бром-1-йоднафталин

Наряду с систематической номенклатурой используется еще один способ, при котором галогеноуглеводород рассматривается как галогенид. В этом случае название состоит из названия углеводородного остатка и концевой части:

CH_3Cl	CH_2Br_2	$\text{H}_2\text{C}=\underset{\text{H}}{\text{C}}-\text{F}$	$\text{H}_2\text{C}=\underset{\text{H}}{\text{C}}-\text{CH}_2\text{I}$
метилхлорид, хлористый метил	метиленбромид, бромистый метилен	винилфторид, фтористый винил	аллилиодид, йодистый аллил

Эта номенклатура называется **рационально-функциональной**.

По рациональной номенклатуре галогенуглеводороды называют как про-изводные соответствующих углеводородов. Для некоторых соединений используют тривиальные названия, например:

	CHCl_3	CCl_4	$\text{Cl}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Cl}$
Рациональна	трихлормета	тетрахлорметан	дихлорацетиле
и	н	четырехлорист	н
Тривиальна	хлороформ	ый	
и		углерод	

11.2. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

За исключением низших гомологов, газообразных при нормальных условиях, галогенуглеводороды представляют собой бесцветные жидкости и твердые вещества. Благодаря полярным связям углеводород - галоген они обладают значительным дипольным моментом, сопоставимым с дипольным моментом спиртов.

Температуры плавления и кипения галогенуглеводородов - низкие из-за слабого межмолекулярного взаимодействия.

Галогеноуглеводороды практически не растворимы в воде, но растворимы в большинстве органических растворителей. Они обладают характерным, слегка сладковатым запахом, растворяют жиры. Полигалогенуглеводороды используют для обезжиривания поверхности металлов, одежды и др.

Многие галогеноуглеводороды токсичны.

Соединения, в которых атом галогена непосредственно связан с ароматическим кольцом (арилгалогениды) сильно отличаются по способам получения и химическим свойствам от алкилгалогенидов, поэтому далее алкил- и арилгалогениды будут рассматриваться отдельно.

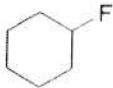
11.3. АЛКИЛГАЛОГЕНИДЫ

В алкилгалогенидах галоген связан с атомом углерода в sp^3 -гибридном состоянии. К алкилгалогенидам также относятся аллил- и бензилгалогениды.

11.4. Строение и номенклатура

Алкилгалогенидами называются соединения общей формулы $R-X$, где R – любая простая или замещенная алкильная группа, а X – любой галоген.

Алкилгалогениды можно называть как по рациональной и систематической номенклатуре, так и по номенклатуре ИУПАС:

	$H_2C=CH-CH_2$	$H_3C-CH-CH_3$ Br	
Рациональная Систематическая	аллилхлорид 3-бром-1-пропен	изопропилбромид 2-бромпропан	циклогексилфторид фторциклогексан

		H_2C-CH_2 Cl Cl	H_2C-CH_2 Br OH
Рациональная Систематическая	бензилхлорид (хлористый бензил) хлорфенилметан	хлористый этилен 1,2-дихлорэтан	этиленбромгидрин 2-бромэтанол

11.5. Физические свойства

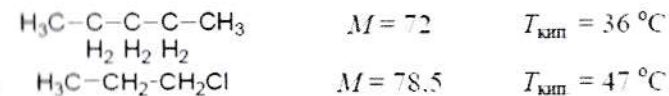
Температуры кипения алкилгалогенидов значительно выше температур

кипения алканов с тем же числом атомов углерода, т. к. галогениды имеют большую молекулярную массу.

Например: $T_{\text{кип.}}$ пентана = 36 °С;

$T_{\text{кип.}}$ пентилхлорида = 108 °С.

При сравнимой молекулярной массе алкилгалогенида и углеводорода их температуры кипения различаются мало. Например:



Для данной алкильной группы температуры кипения и плотность повышаются с увеличением молекулярной массы галогена:

	$T_{\text{кип}}$	$\rho, \text{ г/см}^3$
$H_3C-CH_2-CH_2-CH_2-Cl$	78.5 °С	0.884
$H_3C-CH_2-CH_2-CH_2-Br$	102 °С	1.276
$H_3C-CH_2-CH_2-CH_2-I$	130 °С	1.617

Хотя алкилгалогениды – полярные соединения, они не растворимы в воде, поскольку не способны образовывать водородные связи.

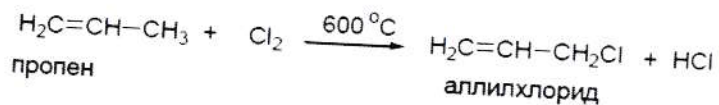
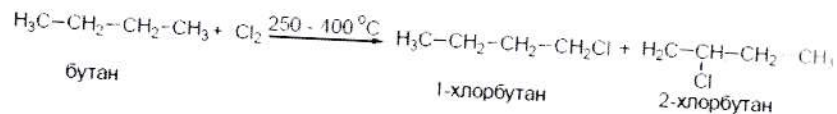
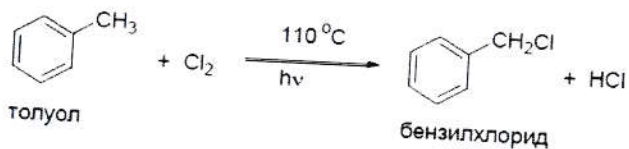
11.6. Способы получения

Способы получения алкилгалогенидов следует разделить на две группы: промышленные и лабораторные методы синтеза.

Промышленное получение алкилгалогенидов

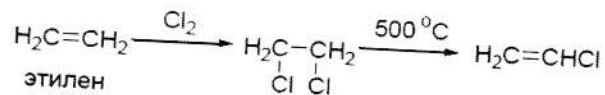
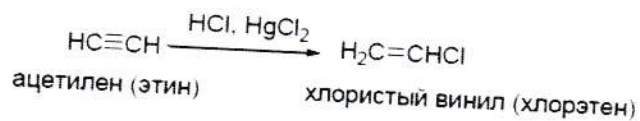
В промышленности получают, главным образом, хлориды, что связано с дешевизной хлора.

Углеводороды хлорируют при высокой температуре, необходимой для протекания свободно-радикальных реакций, например:

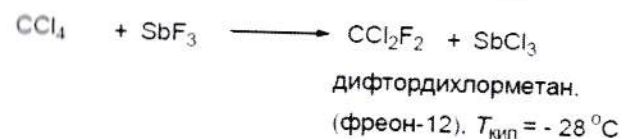
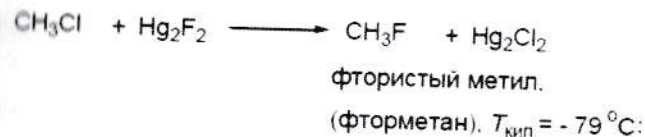


Обычно при хлорировании образуются смеси изомеров и соединений с различным числом атомов углерода. Иногда эти смеси можно использовать без разделения или разделять на отдельные фракции перегонкой.

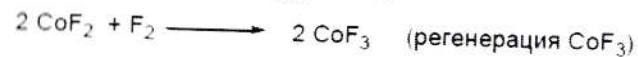
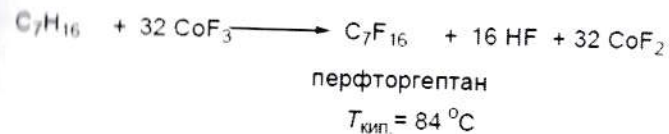
Некоторые важные в промышленном отношении галогениды получают методами, аналогичными используемым в лаборатории. Так, хлористый винил получают из ацетилена и этилена:



Очень важны производные фтора. Их используют как растворители, хладоагенты и фреоны. Фторпроизводные невозможно получить прямым фторированием, т. к. в атмосфере фтора углеводороды «сгорают» до CF_4 , поэтому их получают замещением хлора на фтор при действии фторидов металлов:



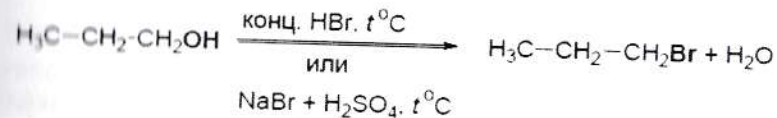
Очень удобным фторирующим агентом является CoF_3 - трехфтористый кобальт. Его используют для получения перфторуглеродов (пер - полностью замещенный):



Лабораторные методы синтеза алкилгалогенидов

В лаборатории алкилгалогениды получают одним из следующих методов:

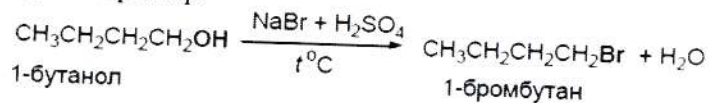
1. Из спиртов:



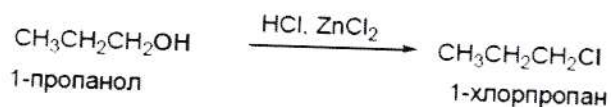
Алкилгалогениды почти всегда синтезируют из спиртов, поскольку спирты являются доступными исходными веществами.

Спирты легко реагируют с галогеноводородами с образованием алкилгалогенидов и воды. Сухой газообразный галогеноводород пропускают в спирт или спирт нагревают с концентрированными растворами HCl и HBr . Иногда бромистый водород получают непосредственно во время реакции из бромидов натрия или калия и серной кислоты. Реакцию проводят, нагревая смесь спирта, бромида металла и

H_2SO_4 с одновременной отгонкой образующегося алкилбромиды. Например:



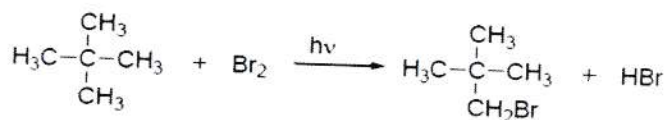
Наименее реакционноспособный HCl реагирует с первичными и вторичными спиртами в присутствии ZnCl_2 :



Некоторые спирты склонны к перегруппировкам при замене OH -группы на галоген. Этого можно избежать, если использовать галогениды фосфора:

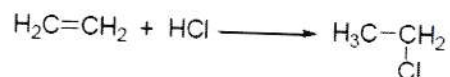


2. Галогенирование углеводородов:



Углеводороды хлорируются или бромруются при нагревании или облучении.

3. Присоединение галогеноводородов к алкенам:

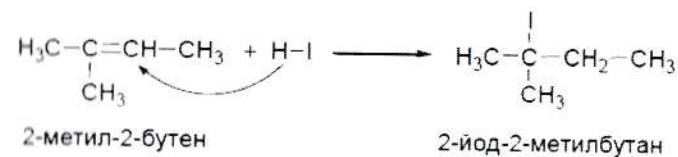
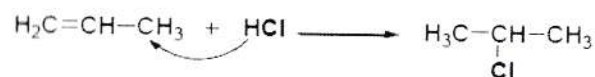


Алкены реагируют с HCl , HBr и HI с образованием соответствующих алкилгалогенидов:

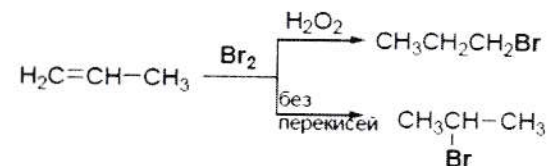


Реакцию проводят, пропуская газообразный галогеноводород непосредственно в алкен. Иногда реакцию проводят в слабополярном растворителе (например, в CH_3COOH), растворяющем и полярный галогеноводород и неполярный алкен. Водные растворы HCl , HBr и HI , как правило, не используют, чтобы не происходило присоединение воды к алкену.

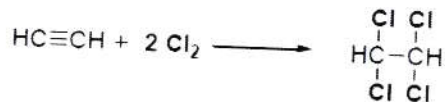
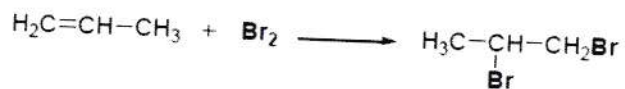
К несимметричным алкенам галогеноводороды присоединяются по правилу Марковникова, т. е. водород присоединяется к атому углерода, имеющему наибольшее число атомов водорода:



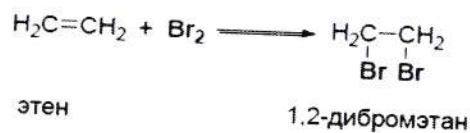
В отличие от хлористого и йодистого водорода, бромистый водород присоединяется к алкенам и против правила Марковникова. Это происходит в том случае, если реакция протекает в присутствии перекисей:



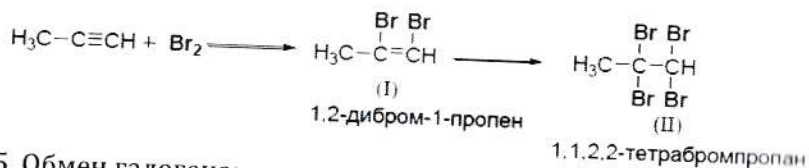
4. Присоединение галогенов к алкенам и алкинам:



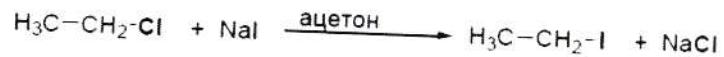
Алкены и алкины легко реагируют с хлором и бромом с образованием ди- и тетрагалогенидов. Реакцию удобно проводить в инертном растворителе, таком, как четыреххлористый углерод:



Из алкинов можно получить ненасыщенные галогениды (I) или насыщенные тетрагалогениды (II):



5. Обмен галогена:



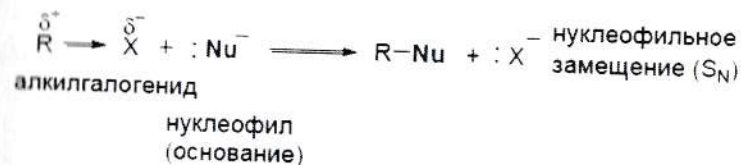
Йодистые алкилы часто получают обработкой соответствующих бромидов или хлоридов раствором иодистого натрия в ацетоне. Менее растворимый в ацетоне бромид или хлорид натрия выпадает в осадок и его отфильтровывают:



13.7. Химические свойства

Ион галогена - очень слабое основание, поэтому галоген, связанный с углеродом, легко заменить более сильным

основанием. Эти основания имеют свободную пару электронов и стремятся к положительно заряженной части молекулы:



Богатые электронами реагенты называют нуклеофилами (от греч. - любящий ядро). Типичными реакциями алкилгалогенидов являются реакции нуклеофильного замещения (S_N).

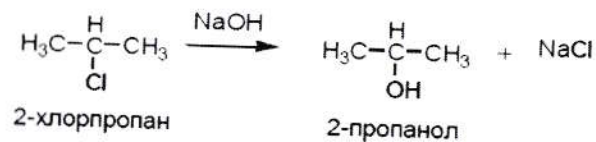
Алкилгалогениды вступают также в реакции отщепления или элиминирования (E).

Реакции нуклеофильного замещения и элиминирования конкурируют между собой, т. к. протекают под действием одних и тех же основных реагентов.

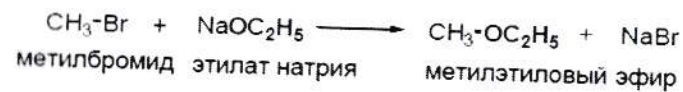
1. Нуклеофильное замещение.

Реакции нуклеофильного замещения являются наиболее важными реакциями алкилгалогенидов. С их помощью алкилгалогениды можно превратить в спирты, простые и сложные эфиры, амины, нитрилы и т. д.

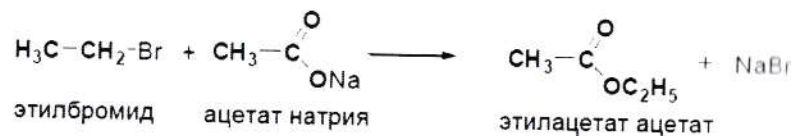
1.1. Получение спиртов:



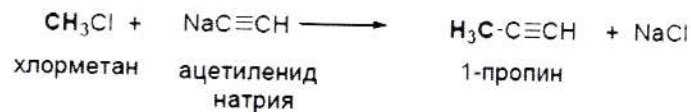
1.2. Получение простых эфиров:



1.3. Получение сложных эфиров:



1.4. Получение алкинов:



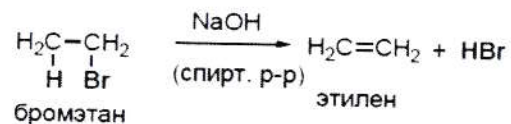
1.5. Получение аминов



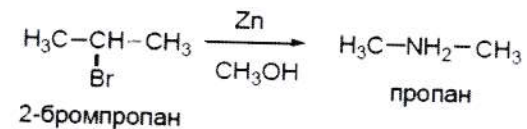
1.6. Получение нитрилов:



2. Дегидрогалогенирование (элиминирование):



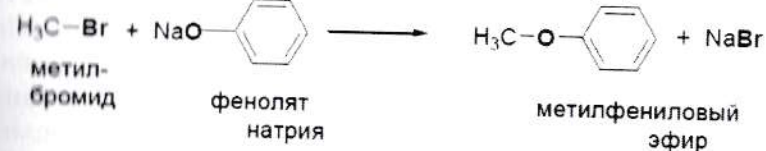
3. Восстановление



Получение простых эфиров (синтез Вильямсона)

В лабораторных условиях синтез Вильямсона является наиболее важным: его можно использовать для синтеза как несимметричных, так и симметричных эфиров, а также алкилариловых и диалкиловых эфиров.

В синтезе Вильямсона алкилгалогенид (или замещенный алкилгалогенид) реагирует с алколятом или фенолятом натрия:

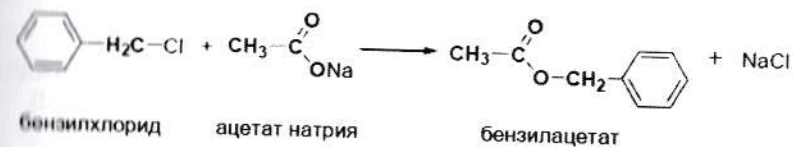


Получение сложных эфиров

Для получения сложных эфиров из алкилгалогенидов и солей карбоновых

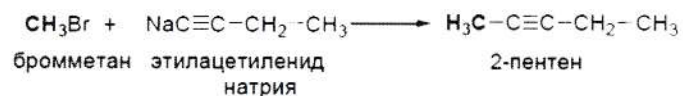
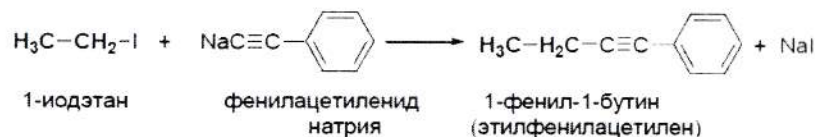
кислот используются только первичные алкилгалогениды.

Вторичные и третичные алкилгалогениды в этих условиях будут подвергаться дегидрогалогенированию с образованием алкенов. Например:



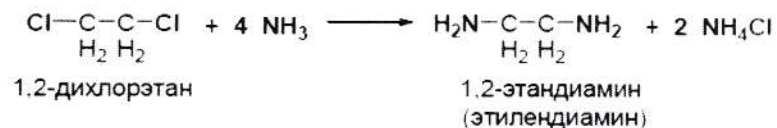
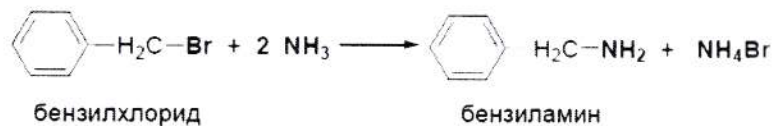
Получение алкинов

Высшие алкины получают из первичных галогенидов и ацетиленидов натрия. Вторичные и третичные галогениды под действием сильного основания ($\text{HC} \equiv \text{C}^-$) в первую очередь будут вступать в реакции элиминирования, как и в предыдущей реакции:



Получение аминов (аммонолиз галогенопроизводных)

Алкилгалогениды превращаются в амины при обработке их водным или спиртовым раствором аммиака. При получении первичных аминов реакцию проводят в большом избытке аммиака, что снижает вероятность образования вторичных и третичных аминов. Например:



Вторичные и третичные амины получают из галогенидов, используя для аммонолиза соответствующие амины:

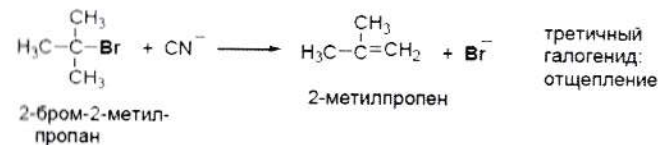
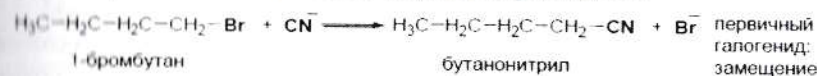


Получение нитрилов

Алифатические нитрилы получают обработкой алкилгалогенидов цианистым натрием в растворителе, который растворяет оба эти реагента, например, в диметилсульфоксиде:



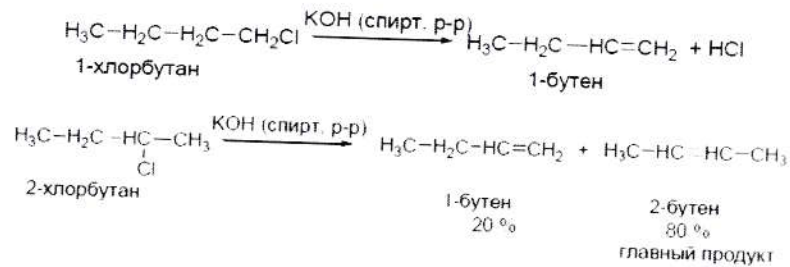
Реакция алкилгалогенидов с цианид-ионом протекает как нуклеофильное замещение. Поскольку HCN – очень слабая кислота, цианид-анион CN^- является сильным основанием и способен отрывать ион водорода от галогенида, вызывая реакцию элиминирования наряду с замещением. Для вторичных, а особенно для третичных галогенидов элиминирование становится основной реакцией.



Дегидрогалогенирование алкилгалогенидов

Как уже упоминалось в предыдущих разделах, реакции элиминирования галогеноводородов от алкилгалогенидов

конкурируют с реакциями нуклеофильного замещения. Для того, чтобы направить реакцию по пути дегидрогалогенирования, необходимо использовать сильные основания. Для получения алкенов из алкилгалогенидов в качестве реагентов используют спиртовые растворы щелочей или амид натрия:



Из приведенных примеров видно, что в некоторых случаях при элиминировании образуется смесь алкенов. Когда возможно образование двух изомеров, главным продуктом реакции будет алкен, имеющий большее число алкильных групп при углеродах двойной связи. Чем больше степень замещения при двойной связи, тем устойчивее алкен.

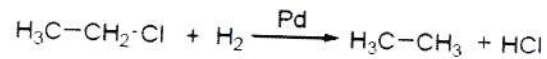
Следует отметить, что легкость дегидрогалогенирования алкилгалогенидов уменьшается в следующем порядке:

Третичные > вторичные > первичные

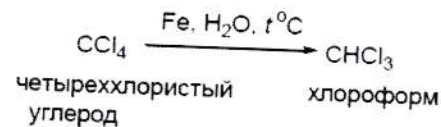
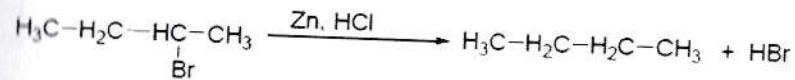
Восстановление алкилгалогенидов

Алкилгалогениды можно восстанавливать каталитическими или химическими методами.

Каталитическое восстановление осуществляют водородом в присутствии металлического палладия:

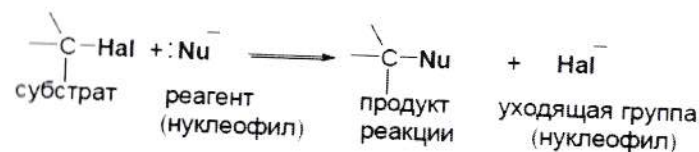


Для химического восстановления используют водород в момент выделения, который получают при взаимодействии активных металлов с кислотами или спиртами:



Механизмы реакций нуклеофильного замещения

Нуклеофильное замещение в алкилгалогенидах включает в себя разрыв связи C-Hal и образование новой связи C-Nu:



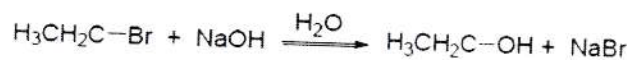
Процессы разрыва старой связи и образование новой могут происходить одновременно (синхронно), или последовательно (асинхронно). Для этого типа реакций наиболее распространены два механизма: S_N1 (синхронный) и S_N2 (асинхронный). Наиболее простой их них – асинхронный (S_N2).

Механизм S_N2

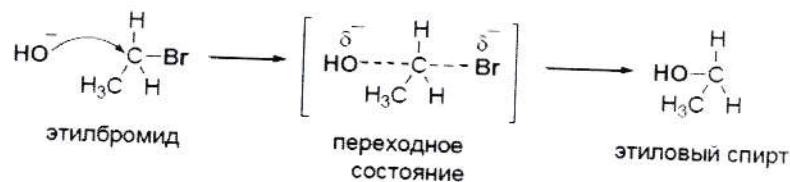
Механизм S_N2 означает замещение нуклеофильное бимолекулярное (*Substitution Nucleophilic bimolecular*). Эта номенклатура и соответствующие сокращения были предложены выдающимся английским химиком, основоположником теоретической органической химии, профессором Кристофером Ин-гольдом.

Термин «бимолекулярное» указывает на то, что в стадии, определяющей скорость реакции, участвуют двучастицы.

Рассмотрим механизм S_N2 на примере гидролиза этилбромида:



В этом механизме атака осуществляется с тыльной стороны: нуклеофил приближается к субстрату со стороны, противоположной уходящей группе. Реакция представляет собой одностадийный процесс, протекающий через переходное состояние:



Переходное состояние можно представить как структуру, в которой атом углерода частично связан с OH и Br, т. е. связь C-OH еще полностью не образовалась, а связь C-Br еще не совсем разорвалась. Гидроксильная группа уже частично отдала свои электроны для образования связи с углеродом, и ее отрицательный заряд уменьшился. Бром оттянул на себя пару электронов от углерода и приобрел частичный отрицательный заряд.

Доказательством протекания данной реакции по механизму S_N2 является изучение кинетики реакции. Поскольку лимитирующая стадия (в данном случае эта стадия единственная) включает и нуклеофил (OH^-) и субстрат ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$), реакция должна подчиняться кинетическому уравнению:

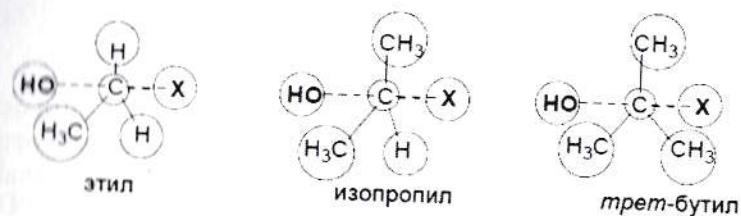
$$v = k[\text{OH}^-] \cdot [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}]$$

где v – скорость реакции, k – константа скорости реакции, $[\text{OH}^-]$ – концентрация реагента.

Реакционная способность алкилгалогенидов в S_N2 -реакциях экспериментально установлено, что реакционная способность алкилгалогенидов уменьшается в следующем порядке:

$\text{CH}_3\text{X} > \text{первичный} > \text{вторичный} > \text{третичный}$.

Это легко объяснить при рассмотрении переходного состояния различных алкилгалогенидов:



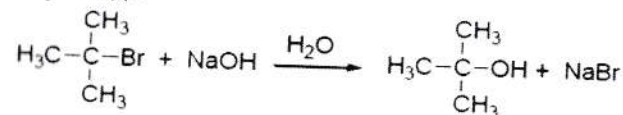
По мере замещения атомов водорода большими по объему метильными группами, увеличиваются пространственные препятствия около атома углерода, связанного с галогеном. Эти пространственные препятствия особенно заметны в переходном состоянии, где алкильные группы находятся в непосредственной близости и с галогеном, и с группой OH.

Таким образом, протекание реакции по механизму S_N2 благоприятно для первичных алкилгалогенидов, менее благоприятно для вторичных и совсем неблагоприятно для третичных алкилгалогенидов.

Механизм S_N1

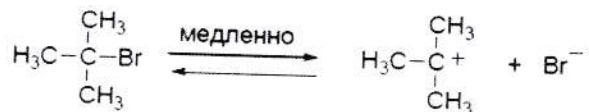
Механизм S_N1 означает замещение нуклеофильное мономолекулярное (Substitution Nucleophilic unimolecular). Термин «мономолекулярное» говорит о том, что в стадии, определяющей скорость реакции, участвует только одна молекула.

Рассмотрим этот механизм на примере реакции гидролиза трет-бутил-бромида:



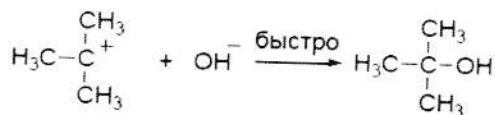
Механизм S_N1 включает две стадии.

1. Первая стадия (лимитирующая) – медленный гетеролитический разрыв связи C-Br с образованием карбокатиона и аниона:



Общая скорость реакции определяется скоростью медленного разрыва связи C-Br. Стадия, скорость которой определяет суммарную скорость реакции, называется лимитирующей стадией.

2. Вторая стадия – быстрое взаимодействие карбокатиона и нуклеофила, приводящее к образованию спирта:



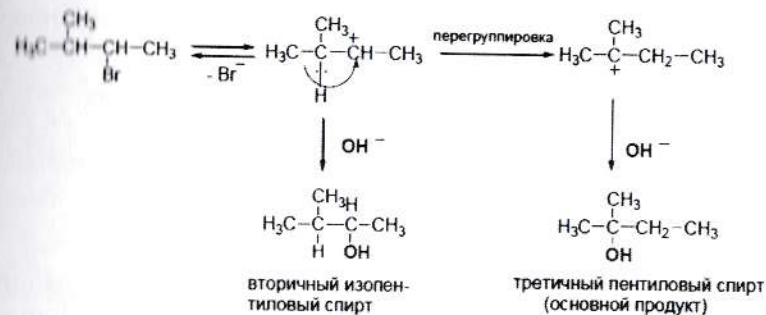
Изучение кинетики S_N1 реакций показало, что скорость реакции зависит только от концентрации алкилгалогенида и описывается уравнением

$$V = k[\text{RBr}],$$

что соответствует приведенному выше механизму гидролиза. В лимитирующей стадии участвует только *трет*-бутилбромид.

Вторым доказательством рассматриваемого механизма являются перегруппировки карбокатионов, образующихся на первой стадии.

Так, в реакции *втор*-изопентилбромида с водным раствором щелочи образуется смесь двух изомерных спиртов с преобладанием третичного спирта, который получается в результате перегруппировки *втор*-изопентилкарбокатиона в более стабильный *трет*-пентилкарбокатион:

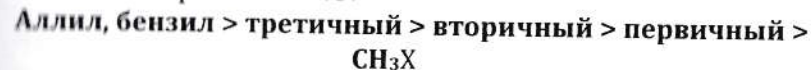


В реакциях, протекающих по S_N2 механизму, перегруппировки невозможны, т. к. галоген не уходит от атома углерода до тех пор, пока к нему не присоединится нуклеофил, и карбокатион не образуется.

Реакционная способность алкилгалогенидов в S_N1-реакции

Стадией, определяющей скорость реакции при S_N1-замещении, является стадия образования карбокатиона. Поэтому можно ожидать, что реакционная способность алкилгалогенидов зависит от *устойчивости образующегося карбокатиона*.

Действительно, реакционная способность алкилгалогенидов уменьшается в таком же порядке, как и устойчивость карбокатионов:

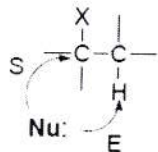


Таким образом, в S_N1-реакциях предпочтительно участвуют субстраты, образующие стабильные промежуточные частицы. Это аллил-, бензил- и третичные галогениды. Менее благоприятна S_N1-реакция для вторичных галогенидов, и совсем неблагоприятна для первичных алкилгалогенидов.

Механизмы реакций элиминирования

Реакции элиминирования (отщепления галогеноводородов от алкилгалогенидов) конкурируют с реакциями замещения. Обе реакции происходят при действии нуклеофильного

реагента: атака по атому углерода приводит к замещению, а атака по атому водорода – к отщеплению:



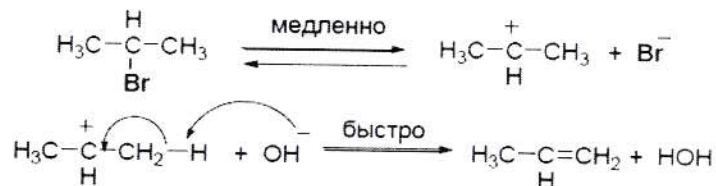
Для того, чтобы провести реакцию элиминирования необходимо использовать малополярный растворитель и сильное основание, способное отщеплять протон.

Для реакций замещения используют водный раствор щелочи, а для элиминирования – концентрированный спиртовый раствор KOH или NaNH₂ в жидком аммиаке.

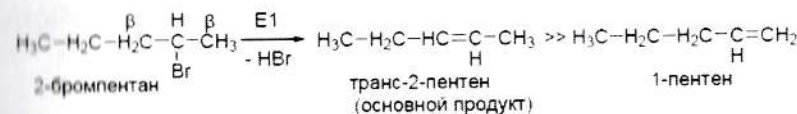
Существует два механизма реакций элиминирования E1 и E2. Они относятся друг к другу как S_N1 и S_N2.

Механизм реакции E1

E1-механизм – это мономолекулярное элиминирование, т.е. в стадии, определяющей скорость реакции участвует одна молекула. Реакции E1 характерны для третичных и вторичных алкилгалогенидов. Механизмы E1 и S_N1 имеют одну и ту же лимитирующую стадию – образование карбокатиона:



Если имеются несколько доступных для элиминирования β-водородных атомов, то отщепляется тот, в результате отщепления которого образуется более стабильный (более замещенный при двойной связи) олефин, как правило, в виде транс-изомера. Таким образом, реакции E1 обычно протекают по правилу Зайцева:

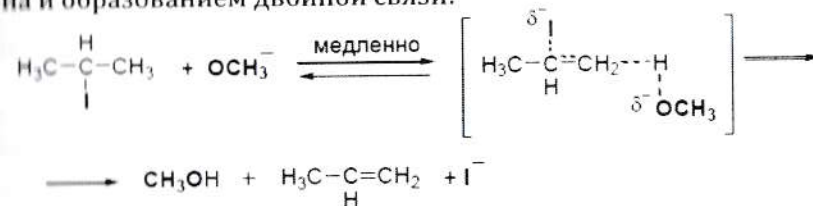


Скорость реакции E1 зависит только от концентрации алкилгалогенида:

$$V_{E1} = k[\text{AlkBr}]$$

Механизм реакции E2

В реакции, протекающей по механизму E2 (бимолекулярное элиминирование) участвуют две молекулы. Механизм реакции E2 можно представить следующим образом: основание отрывает протон от β-углеродного атома одновременно с отщеплением галогенид-аниона и образованием двойной связи:



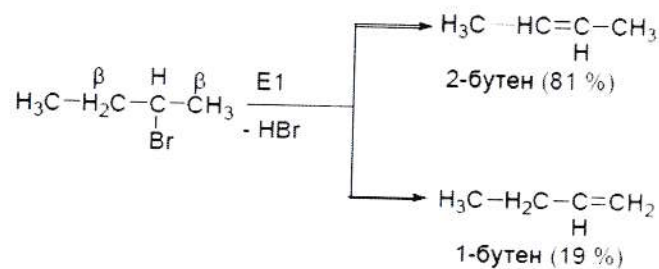
Изучение кинетики реакции E2 показывает, что скорость реакции зависит как от концентрации алкилгалогенида, так и от концентрации основания

$$V_{E2} = k[\text{AlkI}][\text{CH}_3\text{O}^-]$$

Реакция E2 конкурирует с реакцией S_N2. Для осуществления E2 реакции требуются более высокие температуры и более сильные основания.

В реакциях по механизму E2 участвуют все типы алкилгалогенидов, но наиболее характерны они для вторичных и третичных. Для первичных алкилгалогенидов с большим преобладанием происходит S_N2-реакция.

Как и в реакциях, протекающих по механизму E1, отщепление галогено-водородов от несимметричных алкилгалогенидов подчиняется правилу Зайцева, т.е. β-протон отрывается от наименее замещенного атома углерода:



В заключение сформулируем несколько правил, касающихся реакций замещения и отщепления:

1. Реакции S_N2 типа характерны для первичных алкилгалогенидов, особенно при действии сильных нуклеофилов в апротонных растворителях при умеренных температурах.

2. Реакции S_N1 характерны для третичных алкилгалогенидов, особенно при действии слабых нуклеофилов в апротонных растворителях.

3. Для получения алкенов используют реакции E2, т. к. они не сопровождаются перегруппировками в отличие от реакций E1.

4. Чем сильнее основание, и чем выше температура, тем больше вероятность протекания реакции отщепления (E).

11.7. Анализ алкилгалогенидов

Очень чувствительной пробой на галогены является проба Бельштейна. Этот способ качественного обнаружения галогенов в органическом соединении был предложен русским академиком Ф.Ф.Бельштейном в 1872 году. Медную проволоку, на конце которой сделана небольшая петля, прокалывают в пламени горелки до прекращения окрашивания пламени и остужают. Затем в остывшую петлю помещают каплю или кристалл испытуемого вещества и снова вносят петлю в наиболее горячую часть бесцветного пламени. Появление яркозеленой окраски пламени свидетельствует о наличии в веществе галогена. Окраска пламени обусловлена образованием летучих при высокой температуре галогенидов меди. Фторид меди нелетуч, поэтому фтор пробой Бельштейна

не обнаруживается. Следует знать, что некоторые азотистые органические вещества, не содержащие галоген, также окрашивают пламя в зеленый цвет, по-видимому, в результате образования цианида меди.

Во многих случаях наличие галогена в алкилгалогенидах можно определить следующим образом: неизвестное вещество нагревают несколько минут со спиртовым раствором AgNO_3 . Галоген обнаруживают по выпадению осадка, который не растворим в разбавленной азотной кислоте (винил- и арилгалогениды таким образом обнаружить не удастся).

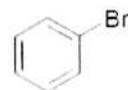
Более общий случай обнаружения галогена в органическом соединении – сплавление органического вещества с натрием:



При сплавлении органического галогенида с натрием образуются неорганические соли – галогениды натрия. Если к раствору такой соли добавить несколько капель нитрата серебра, то выпадает осадок галогенида серебра.

11.8. АРИЛГАЛОГЕНИДЫ

Арилгалогенидами называют соединения, содержащие атом галогена, связанный непосредственно с ароматическим кольцом:

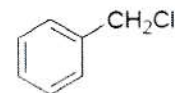


бромбензол



β -хлорнафталин

Хлористый бензил не является арилгалогенидом, т. к. галоген в нем не связан с ароматическим кольцом:

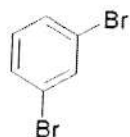


11.9. Номенклатура

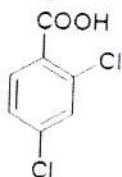
Названия арилгалогенидов образуются путем прибавления названия заместителя к названию арена:



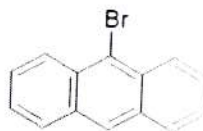
иодбензол



м-дибромбензол
(1,3-дибромбензол)



2,4-дихлорбензойная кислота



9-бромантрацен

11.10. Физические свойства

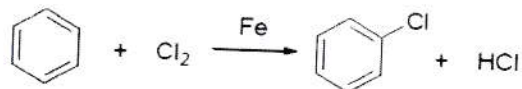
Физические свойства арилгалогенидов сходны с физическими свойствами алкилгалогенидов. Арилгалогениды не растворимы в воде и растворимы в органических растворителях.

Температуры плавления *para*-изомеров значительно выше, чем *орто*- и *мета*-изомеров.

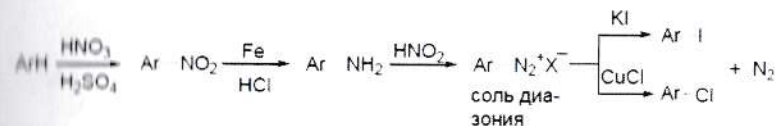
11.11. Способы получения

Наиболее распространенные способы получения арилгалогенидов в промышленности и лаборатории следующие:

1. Галогенирование:

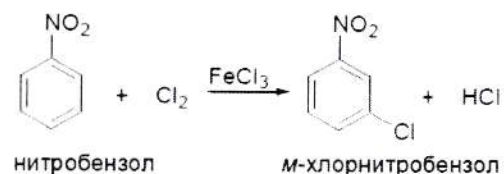
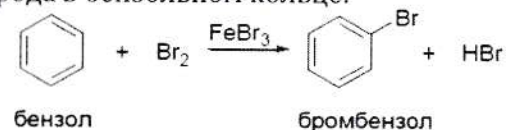


2. Из солей диазония:



Реакции галогенирования ароматических соединений

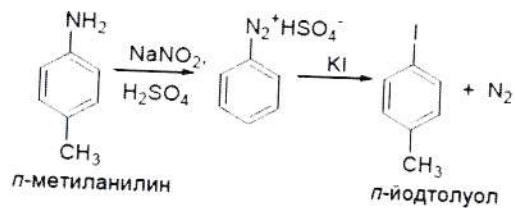
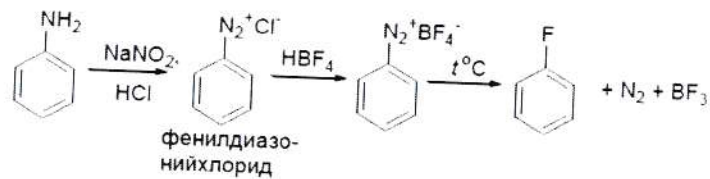
В присутствии катализаторов или растворителей, способных поляризовать молекулу галогена, происходит замещение водорода в бензольном кольце:



Галогенирование в ароматическое кольцо протекает как реакция электрофильного замещения (реакция S_E). В качестве катализаторов используют кислоты Льюиса FeCl_3 , AlCl_3 или железные опилки, которые в условиях реакции превращаются в FeCl_2 или FeBr_2 .

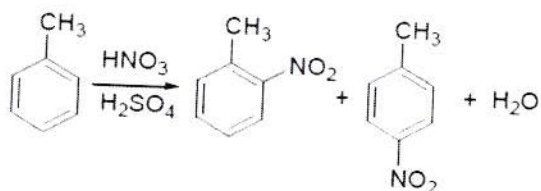
Получение арилгалогенидов из солей диазония

Это очень важная реакция синтеза ароматических соединений по следующим причинам. Прежде всего, через соли диазония можно получить фтор- и йодарены, которые лишь в редких случаях можно получить прямым галогенированием. Например:

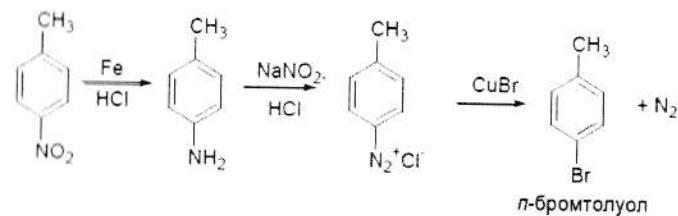
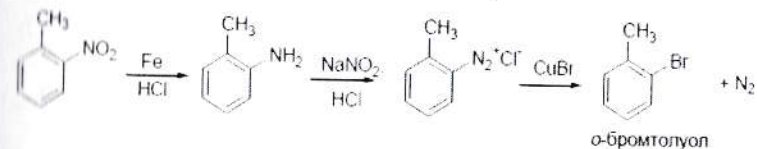


Иногда очень трудно разделить смеси орто- и пара-изомеров, образующихся при галогенировании. Примером может служить бромирование толуола:

o- и p-бромтолуолы разделить трудно, а вот o- и p-нитротолуолы легко разделяются. Поэтому o- и p-бромтолуолы можно получить из соответствующих нитропроизводных через соли диазония:



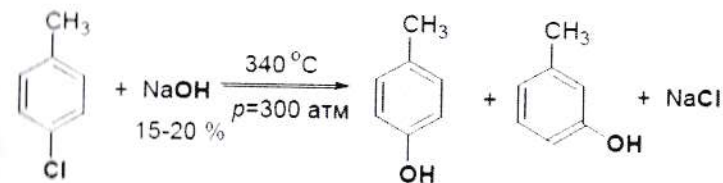
Далее изомеры разделяют и параллельно восстанавливают, диазотируют и превращают в галогениды:



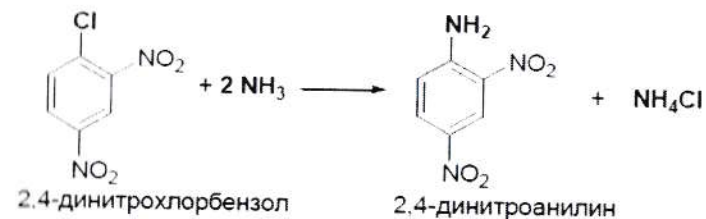
11.12. Химические свойства

Для арилгалогенидов характерны реакции нуклеофильного и электрофильного замещения.

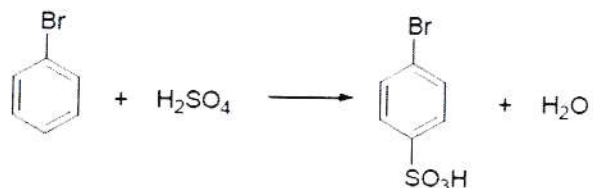
1. Нуклеофильное замещение в неактивированных арилгалогенидах:



2. Нуклеофильное замещение в активированных арилгалогенидах:

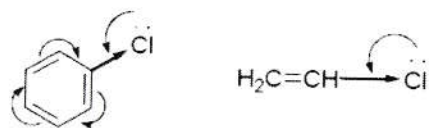


3. Электрофильное замещение водорода в ароматическом кольце:

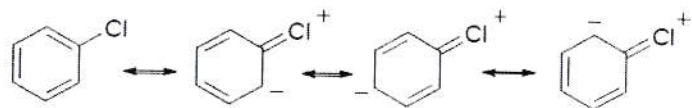


Нуклеофильное замещение в неактивированных арилгалогенидах. Механизм реакции

Арилгалогениды, в отличие от алкилгалогенидов, вступают в реакции нуклеофильного замещения с большим трудом. Низкая подвижность галогена в арил- и винилгалогенидах объясняется эффектом сопряжения между кольцом и галогеном, вследствие которого связь углерод-галоген укорачивается и становится более прочной:

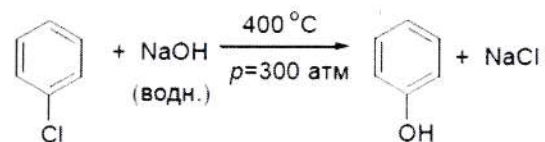


Эффект сопряжения можно представить набором резонансных структур:



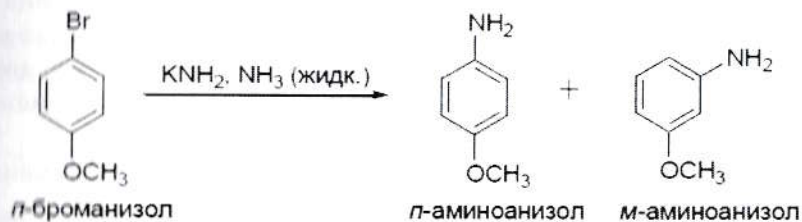
По этой причине замещение галогена проходит в очень жестких условиях.

В промышленности фенол получают из хлорбензола при действии водных растворов щелочей при высокой температуре и давлении:

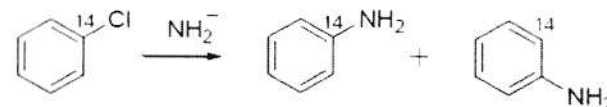


Механизм образования дегидробензола (ариновый механизм)

Известно, что замещение галогена в арилгалогенидах, не содержащих активирующих групп, проходящее в довольно жестких условиях, сопровождается тем, что входящая группа не всегда занимает положение, освобождаемое уходящей группой. Так из *p*-броманизола образуются в равных количествах два изомерных продукта:



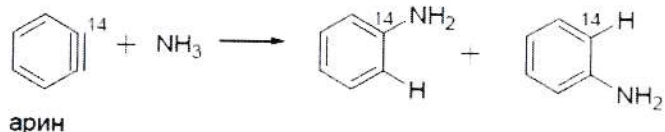
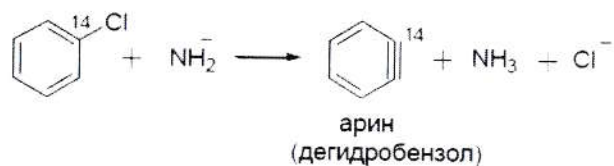
Другим примером может служить реакция 1-14 С-хлорбензола с амидом калия:



Продукт состоит из почти равных количеств анилина, меченного по положениям 1 и 2.

Реакции, сопровождающиеся перемещением группы, входящей в кольцо вместо галогена, получили название **кинезамещения**.

Приведенные факты можно объяснить механизмом, включающим элиминирование и последующее присоединение:



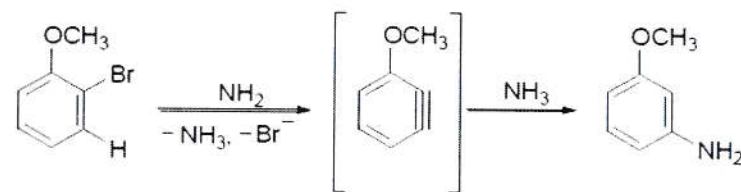
При действии сильного основания из α -положения бензольного кольца отщепляется активный водород в виде протона, из образовавшегося аниона вытесняется анион хлора и образуется очень активная электронейтральная частица – дегидробензол или арин. Нуклеофильный реагент атакует симметричный арин и присоединяется к любому из двух связанных тройной связью атомов углерода с равной вероятностью.

Существуют и другие доказательства в пользу аринового механизма:

1. Арилгалогениды, имеющие два *орто*-заместителя, такие, например, как 2,6-диметилбромбензол, не вступают в реакции нуклеофильного замещения из-за невозможности образования дегидробензола. В этом соединении отсутствует водород в *орто*-положении, который должен отщепляться, и дегидробензол не образуется:



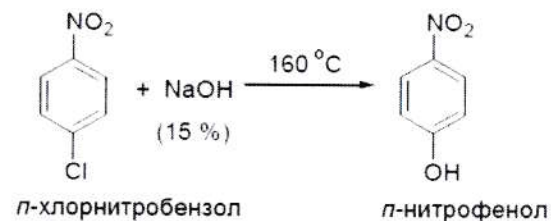
2. В некоторых случаях ароматическое нуклеофильное замещение происходит полностью по другому положению. Например, из *о*-броманизола при действии амида натрия образуется исключительно *м*-аминоанизол:



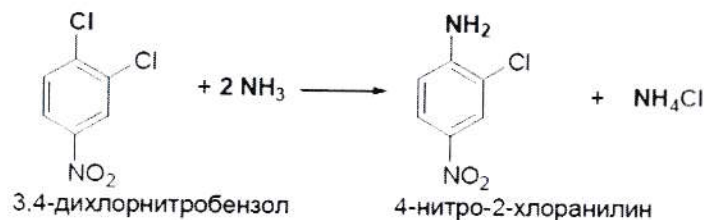
В этой реакции не образуется смеси изомеров, т. к. в несимметричном ин-термиате реакции метоксигруппа направляет нуклеофил в *мета*-положение.

Нуклеофильное замещение в активированных арилгалогенидах

Если арилгалогениды содержат сильные электрооакцепторные заместители такие, как $-\text{NO}_2$, или $-\text{CN}$ в *орто*- или *пара*-положениях по отношению к галогену, то реакция нуклеофильного замещения осуществляется легко:

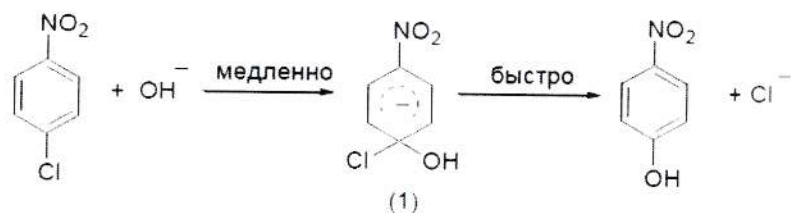


Примечательно, что галоген, расположенный в *мета*-положении по отношению к нитрогруппе, не вступает в реакцию. Это позволяет проводить селективное замещение одного атома галогена:

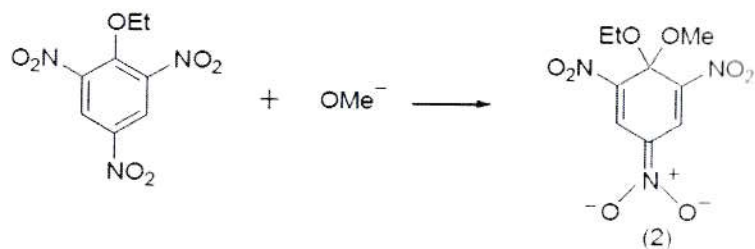


Механизм нуклеофильного замещения в активированных арилгалогенидах

Этот механизм, обозначаемый как S_NAr , наиболее изучен. Доказано, что реакция идет в две стадии:

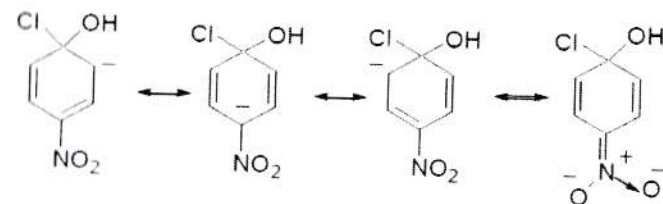


Вначале нуклеофил присоединяется к субстрату, образуя промежуточный продукт (1), от которого затем отрывается анион хлора. Обычно лимитирующей является первая стадия. Представленный механизм сходен с механизмом электрофильного ароматического замещения. Наиболее убедительным доказательством механизма S_NAr служит выделение интермедиатов (2) в виде устойчивых солей, называемых солями Мейзенгеймера, полученных им еще в 1902 г.:



Строение некоторых интермедиатов такого типа было подтверждено данными ЯМР и рентгено-структурного анализа.

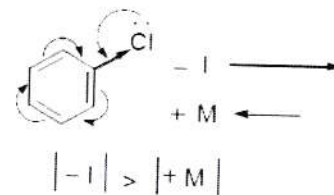
Образование анионных σ -комплексов (1) становится возможным при наличии электроноакцепторных заместителей, которые стабилизируют анион по механизму сопряжения. Строение комплекса (1) можно представить набором резонансных структур:



Заместители в мета-положении к атому галогена не могут участвовать в стабилизации анионного σ -комплекса (1) и поэтому не влияют на реакционную способность арилгалогенидов.

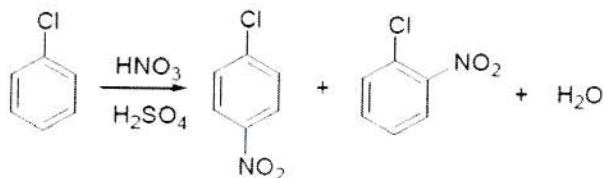
Электрофильное замещение водорода в ароматическом кольце

Галогены необычно влияют на реакцию электрофильного замещения в ароматическом ряду: они оказывают дезактивирующее действие, оставаясь *орто*- и *пара*-ориентантами. Дезактивация происходит в том случае, когда электроны оттягиваются с кольца, а *орто*- и *пара*-ориентация - когда электроны подаются на кольцо:



Атом хлора более электроотрицателен, чем атом углерода, он обладает отрицательным индуктивным эффектом (-I). Вместе с тем неподеленная пара электронов атома хлора перекрывается с электронным облаком бензольного кольца (+M) – положительный мезомерный эффект. Индуктивный эффект сильнее, чем мезомерный, этим и объясняется дезактивирующее влияние галогена.

Для арилгалогенидов характерны типичные реакции электрофильного замещения: нитрование, сульфирование, галогенирование. Например:



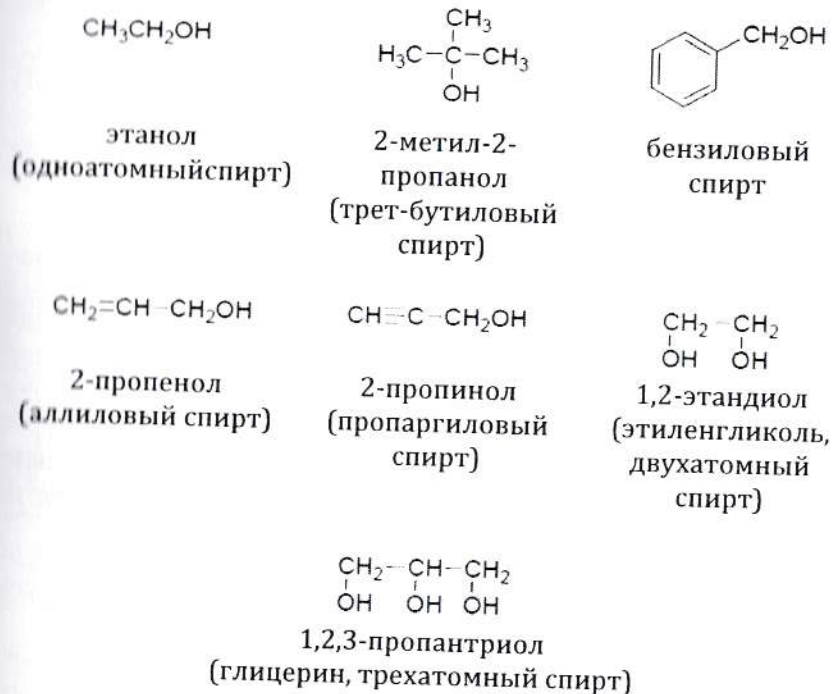
11.13. Анализ арилгалогенидов

Ввиду неподвижности галогена в бензольном кольце арилгалогениды невозможно идентифицировать, используя спиртовой раствор AgNO_3 . Присутствие галогена в ароматических галогенидах можно обнаружить, используя пробу Бельштейна и сплавление с натрием.

Глава 12 СПИРТЫ И ФЕНОЛЫ

12.1. Строение и классификация

Спиртами называются соединения общей формулы R-OH , где R – любая алкильная или замещенная алкильная группа. Эта группа может быть первичной, вторичной или третичной; она может быть ациклической, циклической, содержать кратную связь, атом галогена или ароматическое кольцо. *Атомность спиртов* определяется количеством групп OH . Например:



В зависимости от того, к какому – первичному, вторичному или третичному атому углерода присоединена OH -группа,

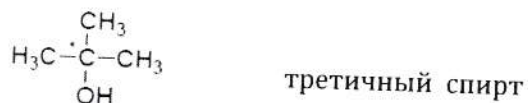
различают спирты первичные, вторичные и третичные. Например:



Атом углерода, к которому присоединена OH-группа – первичный;



(атом углерода, к которому присоединена OH-группа – вторичный);

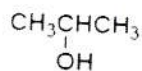


(атом углерода, к которому присоединена OH-группа – третичный).

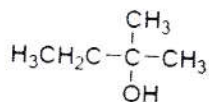
12.2. Номенклатура

Для названий спиртов имеются три системы.

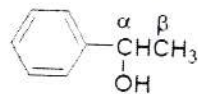
1. Тривиальная (применяется для простых спиртов). Названия спиртов состоят из названия алкильной группы и слова *спирт*. Например:



изопропиловый спирт



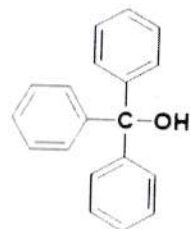
трет-пентиловый спирт



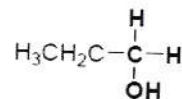
n-нитробензиловый спирт

α -фенилэтиловый спирт

2. Карбинольная. Спирты рассматриваются как производные *метилового спирта* (карбинола) CH_3OH , получающиеся при замене одного или нескольких атомов водорода на другие группы. Сначала называют группы, связанные с атомом углерода, несущим гидроксильную группу, а затем прибавляют слово *карбинол*, для обозначения C–OH группы:



трифенилкарбинол



этилкарбинол

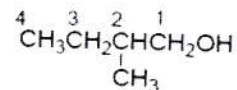
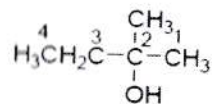
3. Номенклатура ИУПАС. Согласно этой номенклатуре:

а) выбирают наиболее длинную углеродную цепь, содержащую OH-группу, и рассматривают соединение как полученное из этой структуры заменой атомов водорода на различные группы. Название исходной структуры зависит от числа атомов углерода; каждое название образуется путем добавления суф-фикса *-ол* к названию соответствующего алкана;

б) после названия ставится цифра, обозначающая номер атома углерода, связанного с OH-группой, причем используется наименьшая цифра;

в) цифрами указываются положения других групп, связанных с основной структурой.

Например:

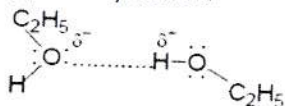


2-метилбутанол-2
(а не 3-метилбутанол-3)

2-метилбутанол-1
(а не 3-метилбутанол-4)

12.3. Физические свойства

Спирты имеют более высокую температуру кипения по сравнению с углеводородами, имеющими такую же молекулярную массу. Причиной этого является образование водородных связей между молекулами спирта, т. е. молекулы спиртов существуют в виде ассоциатов:



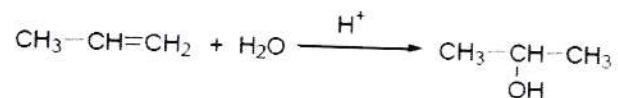
Низшие спирты, содержащие от одного до пяти атомов углерода, хорошо растворяются в воде из-за образования водородных связей между молекулами спирта и воды. По мере увеличения числа атомов углерода в углеводородном радикале происходит уменьшение их растворимости в воде. Высшие спирты, содержащие 10 и более атомов углерода, практически в воде не растворяются, т. е. ведут себя как углеводороды.

12.4. Способы получения спиртов

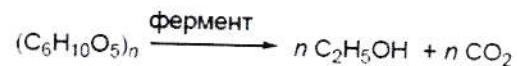
Спирты являются не только ценным исходным материалом для синтеза различных соединений в силу многообразия их реакций, но и также доступны в больших количествах по низкой цене.

Наиболее распространенными способами получения спиртов являются следующие:

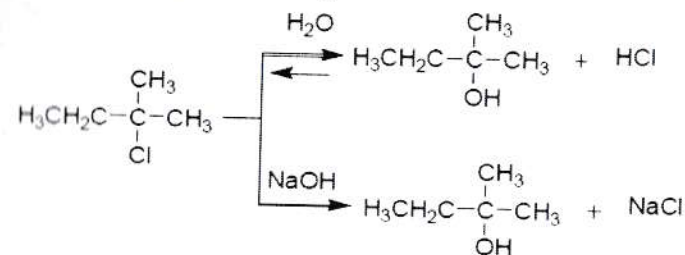
1. Гидратация алкенов:



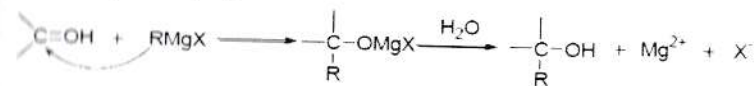
2. Ферментативный гидролиз углеводов:



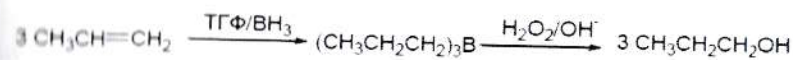
3. Гидролиз алкилгалогенидов:



4. С использованием магниорганических соединений (синтезы Гриньяра):



5. Гидроборирование-окисление:

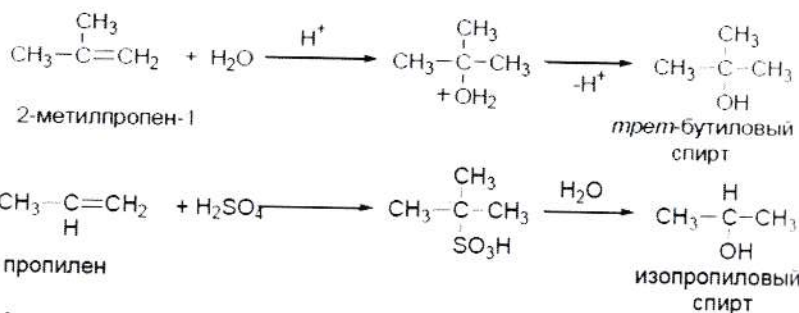


С помощью этой реакции получают спирты с противоположной ориентацией гидроксильной группы.

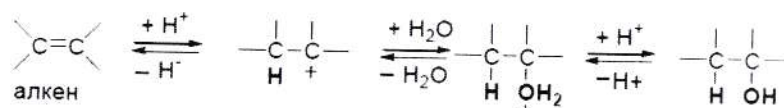
6. Восстановление карбонильных соединений.

Гидратация алкенов

Алкены легко превращаются в спирты в результате непосредственного присоединения воды, либо присоединения серной кислоты с последующим гидролизом. Присоединение воды к алкенам происходит по правилу Марковникова:



Механизм реакции:



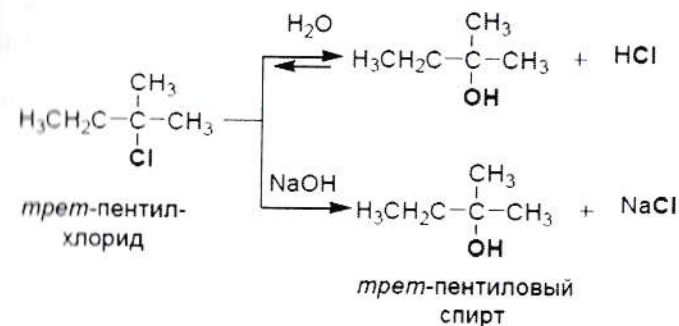
Ферментативный гидролиз углеводов

Ферментативный гидролиз крахмала под действием дрожжей – наиболее древний синтетический процесс, используемый человеком – до сих пор имеет огромное значение для получения этилового спирта. При этом, кроме этилового спирта, образуется в меньших количествах *сивушное масло*, представляющее собой смесь первичных спиртов: изопентилового, н-пропилового, изобутилового и оптически активного пентилового спирта (2-метилбутанола-1).

Ферментативный гидролиз крахмала с помощью бактерий *Clostridium acetobutylicum* приводит к образованию смеси н-бутилового спирта (60 %), этилового спирта (10 %) и ацетона (30 %) CH_3COCH_3 .

Гидролиз алкилгалогенидов

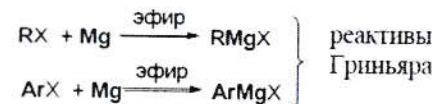
При нагревании алкилгалогенидов с водой или водным раствором щелочей получают соответствующие спирты. В первом случае реакция будет обратимой:



Синтез Гриньяра

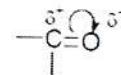
Металлоорганические галогениды были обнаружены французским химиком Виктором Гриньяром и были названы по его имени – реактивы Гриньяра. В 1912 году Гриньяр получил Нобелевскую премию за их открытие.

Реактивы Гриньяра получают реакцией органического галогенида с металлическим магнием в среде диэтилового эфира

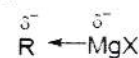


Для получения спиртов используются карбонильные соединения (альдегиды или кетоны), которые, вступая в реакцию с реактивом Гриньяра, образуют магнийгалогеналкоголяты, которые после гидролиза дают соответствующие спирты и основные соли магния.

В альдегидах и кетонах имеется карбонильная группа, в которой электронное облако смещено к атому кислорода, вследствие чего на атоме углерода будет частично положительный, а на атоме кислорода – частично отрицательный заряд:

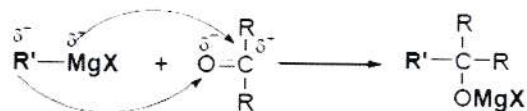


В алкилмагнигалогениде распределение электронной плотности будет следующим:

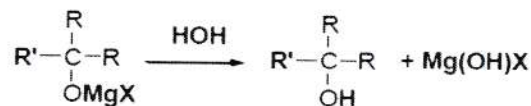


То есть R выступает как нуклеофильная частица, которая легко присоединяется к углеродному атому карбонильной группы.

Общая схема:

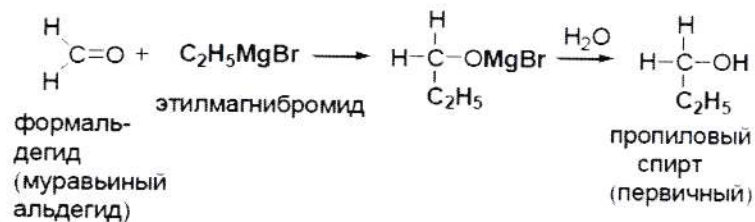


Полученное соединение легко гидролизуется с образованием соответствующего спирта:

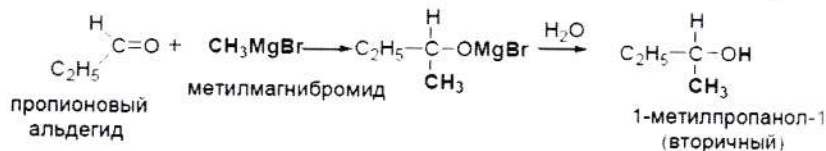


Данная реакция является примером реакции нуклеофильного присоединения.

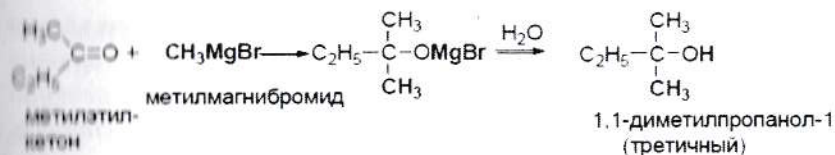
1. Если реактив Гриньяра реагирует с муравьиным альдегидом, то в этом случае мы получаем **первичный** спирт:



2. Если реактив Гриньяра реагирует с любым другим альдегидом, то в результате получают **вторичные** спирты:

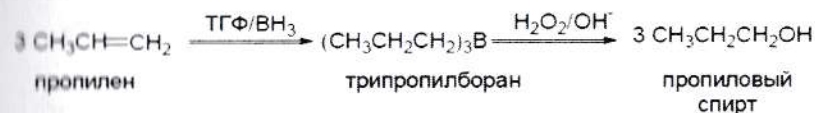


3. Если реактив Гриньяра реагирует с кетонами, то образуются **третичные** спирты:



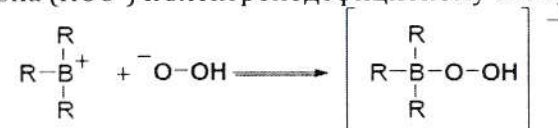
Гидроборирование-окисление

С помощью этой реакции получают спирты с противоположной ориентацией гидроксильной группы:

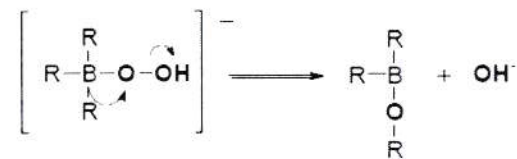


На первой стадии происходит присоединение гидроксида бора к двойной связи алкена, при этом образуется соответствующий триалкилборан. Реакцию ведут в тетрагидрофуране (ТГФ). На второй стадии происходит окисление триалкилборана перекисью водорода в водном растворе щелочи.

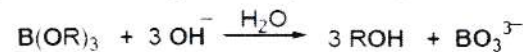
Механизм окисления включает в себя присоединение пероксид-аниона (HOO^-) к электронодефицитному атому бора:



Получающееся соединение нестабильно, и легко теряет гидроксид-анион, и одновременно происходит миграция алкильной группы от атома бора к атому кислорода:

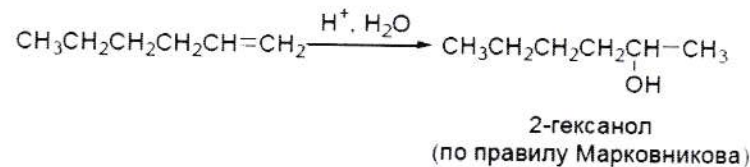


Повторение этих двух шагов продолжается до тех пор, пока все алкильные группы не будут присоединены к кислороду – в результате получается три-алкилборат, который при щелочном гидролизе дает три молекулы спирта и борат-анион:

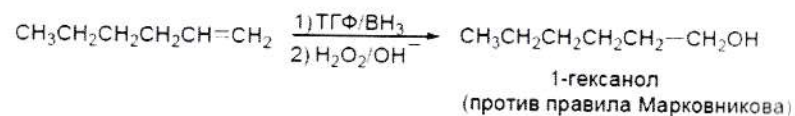


Поскольку реакция гидроборирования является региоселективной, то присоединение воды идет против правила Марковникова. Т.е. использование реакции гидроборирования-окисления позволяет получать спирты, которые не могут быть получены гидратацией алкенов.

Например, кислотнo-катализируемая гидратация гексена-1 приводит к образованию 2-гексанола:



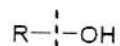
А реакция гидроборирования-окисления гексена-1 приводит к образованию 1-гексанола:



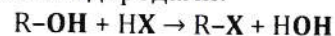
12.5. Химические свойства спиртов

Химические свойства спиртов обусловлены наличием OH-группы. Реакции могут происходить с разрывом связи O-H, либо C-OH.

При разрыве связи C-OH о существляются следующие реакции:



1. Реакция с галогеноводородами:



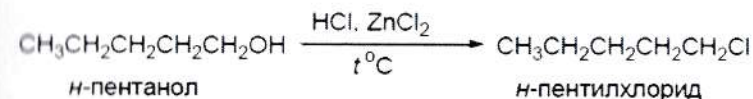
Реакционная способность HX:



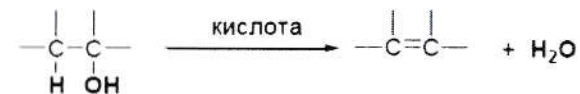
Реакционная способность спиртов R-OH:

аллил, бензил > третичный > вторичный > первичный.

Например:



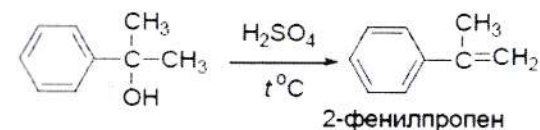
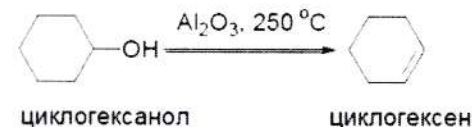
2. Дегидратация:



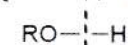
Реакционная способность спиртов R-OH:

третичный > вторичный > первичный

Например:



Разрывом связи O-H сопровождаются следующие реакции:



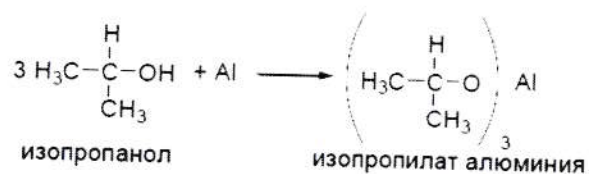
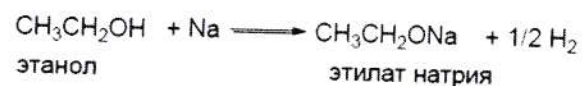
3. Кислотность спиртов. Реакция с активными



Реакционная способность спиртов R-OH:

CH₃OH > первичный > вторичный > третичный.

Например:

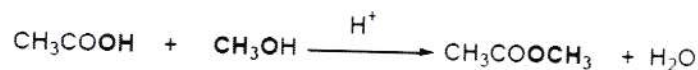


4. Образование эфиров:

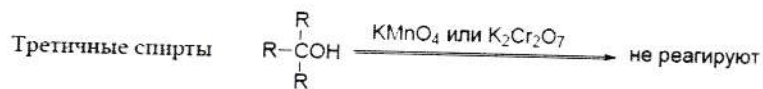
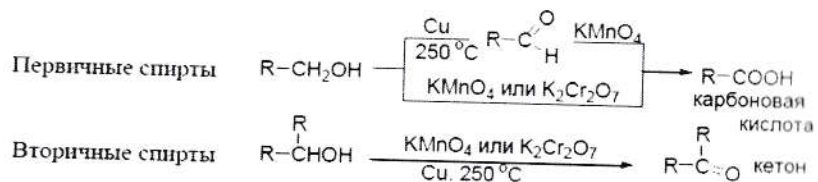
а) простых эфиров. Например:



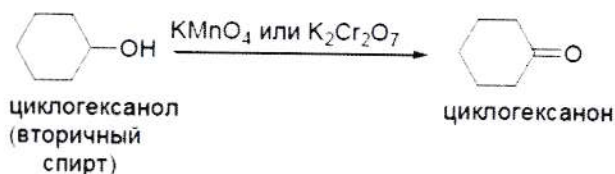
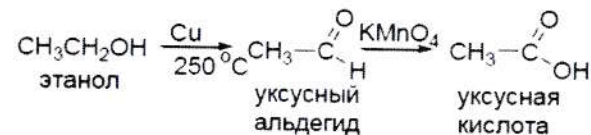
б) сложных эфиров. Например:



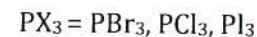
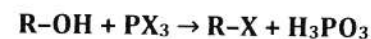
5. Окисление



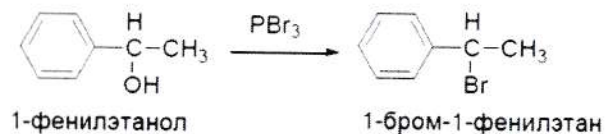
Например:



6. Реакция с тригалогенидами фосфора:



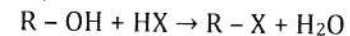
Например:



Реакция с галогеноводородами

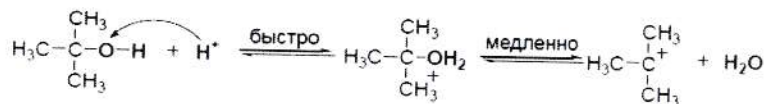
Спирты легко реагируют с галогеноводородами с образованием алкилгалогенидов и воды. Сухой газообразный галогеноводород пропускают в спирт, или спирт нагревают с концентрированным раствором кислоты.

Данная реакция представляет собой реакцию нуклеофильного замещения:

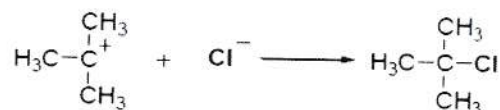


Вторичные, третичные, аллиловые и бензиловые спирты реагируют с галогеноводородами по механизму $\text{S}_{\text{N}}1$, который включает следующие стадии:

1. Протонирование спирта и его диссоциация с образованием карбокатиона и молекулы воды:

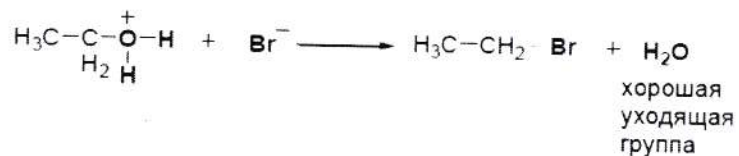
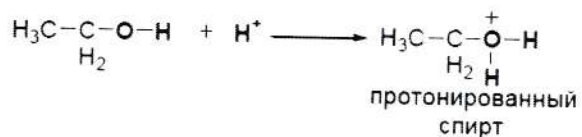


2. Реакция карбокатиона с нуклеофилом - галогенид-анионом и образование алкилгалогенида:



Так как механизм $\text{S}_{\text{N}}1$ включает в себя образование карбокатиона, то процесс *может сопровождаться перегруппировками*, характерными для карбокатионов.

Метанол и первичные спирты превращаются в алкилгалогениды по механизму $\text{S}_{\text{N}}2$. В этом случае роль кислоты заключается в протонировании спирта. Далее галогенид-анион замещает молекулу воды (хорошая уходящая группа) у атома углерода и образуется соответствующий алкилгалогенид:



Внутримолекулярная дегидратация спиртов. Образование алкенов

Отщепление воды от спиртов происходят чаще всего по механизму $\text{E}1$, который включает следующие стадии:

- 1) образование протонированного спирта;
- 2) медленная диссоциация его с образованием карбокатиона;

3) быстрое отщепление протона от карбокатиона с образованием алкена:

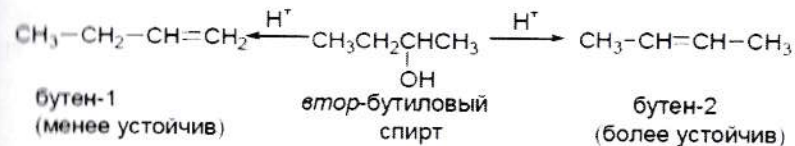


Почему же спирты не вступают в реакцию элиминирования по механизму $\text{E}2$, что характерно для большинства алкилгалогенидов? Для $\text{E}2$ -элиминирования необходимо присутствие сильного основания, чтобы атаковать субстрат, не дожидаясь его диссоциации с образованием карбокатиона, а для протонирования спирта необходимо присутствие кислоты (чтобы имела легко удаляемая группа H_2O). Сильное основание и кислая среда, естественно, несовместимы: любое основание гораздо быстрее, чем сам спирт, протонируется за счет спирта.

Ориентация

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

Например, из втор-бутилового спирта образуется главным образом бутен-2, а не бутен-1:



Перегруппировки

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

1,2-гидридный сдвиг:

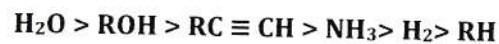


1,2-метильный сдвиг:

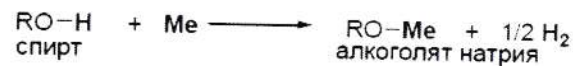


Кислотность спиртов

Спирты являются слабыми кислотами, константа кислотности (K_a) большинства спиртов находится в пределах 10^{-18} . Это означает, что спирты гораздо более слабые кислоты, чем вода ($K_a \sim 10^{-16}$), но более сильные кислоты, чем алкины и аммиак:



О кислотности спиртов свидетельствуют их реакции с активными металлами, в результате которых выделяется водород:



Поскольку спирты более слабые кислоты, чем вода, алкоголяты нельзя синтезировать реакцией спирта с едким натром, их получают *только* реакцией спирта с активными металлами.

Объясним, почему спирты являются более слабыми кислотами, чем вода.

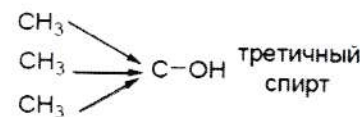
Спирты отличаются от воды наличием алкильной группы. Кислотность зависит от того, насколько хорошо может анион распределить отрицательный заряд. Поскольку алкильная группа имеет тенденцию подавать электроны, она будет увеличивать отрицательный заряд относительно заряда на гидроксильном анионе и, следовательно, делать анион менее устойчивым. Поэтому индукционный эффект алкильных групп приводит к тому, что спирты более слабые кислоты, чем вода:



CH_3CH_2 подает электроны, увеличивает отрицательный заряд, дестабилизирует анион, делает кислоту более слабой

С точки зрения влияния индукционного эффекта алкильных групп на кислотность спиртов можно объяснить, как изменяется кислотность с изменением строения алкильной группы.

Наибольшим индукционным эффектом будут обладать третичные спирты с тремя алкильными группами, подающими электроны к атому углерода, связанному с ОН-группой, меньшим - вторичные спирты, еще меньшим - первичные. Например:





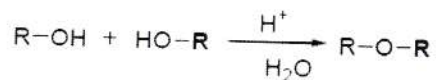
Следовательно, кислотность спиртов в зависимости от строения алкильной группы изменяется в следующем порядке:

CH₃OH > первичный > вторичный > третичный

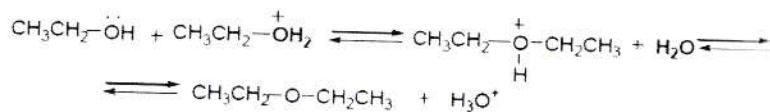
Образование эфиров

1. Межмолекулярная дегидратация спиртов. Образование простых эфиров.

Первичные спирты могут также вступать в реакцию межмолекулярной дегидратации, образуя простые эфиры:



Данная реакция протекает по механизму S_N2, при этом одна молекула спирта выступает как нуклеофил, а протонированная молекула спирта служит субстратом:



Данная реакция сопровождается внутримолекулярной дегидратацией спирта, приводящей к образованию алкена, поэтому важно подобрать условия реакции. Обычно эфиры образуются при более низкой температуре, чем соответствующие алкены. Например:

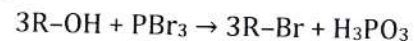


2. Образование сложных эфиров.

Реакция с тригалогенидами фосфора. Образование алкилгалогенидов

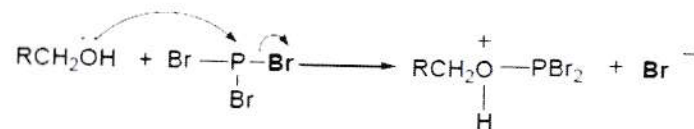
Первичные и вторичные спирты могут вступать в реакцию с PBr₃, образуя алкилбромиды.

В отличие от реакции спиртов с HBr, данная реакция протекает не через образование карбокатиона, и, следовательно, не включает перегруппировки углеродного скелета молекулы:

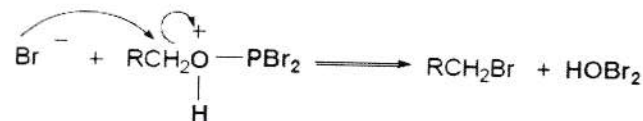


Механизм данной реакции следующий:

1. Образование протонированного алкилдибромфосфита путем отщепления бромид-аниона:



2. Отщепление HOPBr₂ под действием нуклеофила - бромид-аниона:

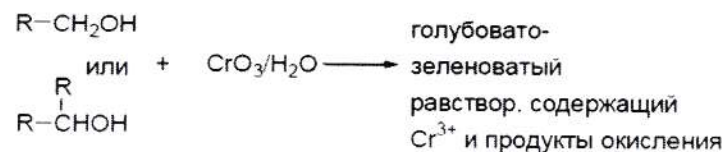


12.6. Анализ спиртов. Качественные реакции на спирты

Спирты не окисляются холодным разбавленным раствором KMnO₄. Спирты не обесцвечивают раствор брома в

четырёххлористом углероде – так их можно отличить от алкенов и алкинов. При реакции с металлическим натрием спирты выделяют водород, однако к этой реакции следует относиться с осторожностью, поскольку любое влажное органическое соединение будет реагировать с натрием, пока не кончится вода.

Спирты можно отличить практически от любого класса соединений по их окислению CrO_3 в водном растворе серной кислоты – в течение 2 секунд прозрачный оранжевый раствор становится голубовато-зеленым и мутнеет:

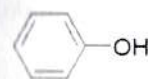


Третичные спирты не дают этой реакции.

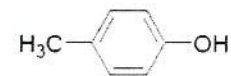
Является ли спирт третичным, вторичным или первичным определяют по пробе Лукаса, которая основана на различной реакционной способности трех классов спиртов по отношению к галогеноводородам. Реактив Лукаса представляет собой смесь концентрированной соляной кислоты и ZnCl_2 . Третичные спирты дают мгновенную реакцию с реактивом Лукаса – при этом наблюдается муть, вторичные спирты реагируют в течение 5 минут, а первичные спирты при комнатной температуре с реактивом Лукаса не реагируют.

12.7. Фенолы. Структура и номенклатура

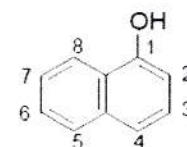
Фенолами называются соединения общей формулы $\text{Ar}-\text{OH}$, где Ar – фе-нил, замещенный фенил или одна из других арильных групп (например, наф-тил). Фенолы отличаются от спиртов тем, что OH -группа в фенолах непосредственно связана с ароматическим кольцом:



фенол

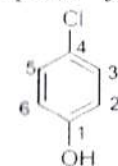


п-крезол (или 4-метилфенол)

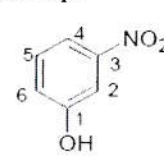


1-нафтол (α -нафтол)

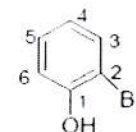
Фенолы обычно называют как производные простейшего члена ряда – фенола. Например:



4-хлорфенол
(п-хлорфенол)



3-нитрофенол
(м-нитрофенол)

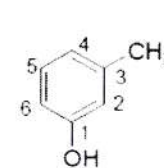


2-бромфенол
(о-бромфенол)

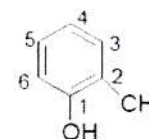
Некоторые замещенные фенолы имеют свои тривиальные названия. Например:



4-метилфенол
(п-крезол)



3-метилфенол
(м-крезол)



2-метилфенол
(о-крезол)

12.8. Физические свойства фенолов

Наличие гидроксильной группы в молекулах фенолов делает их похожими на спирты. Фенолы также способны образовывать сильные межмолекулярные водородные связи, что приводит к тому, что они имеют более высокую температуру кипения чем углеводороды с такой же молекулярной массой. Например, фенол ($T_{\text{кип.}} 182^\circ\text{C}$) имеет температуру кипения почти на 70°C выше, чем толуол ($T_{\text{кип.}}$

110,6 °С), хотя эти два вещества имеют примерно одинаковую молекулярную массу (94 и 92).

Фенолы плохо растворимы в воде, но могут образовывать моногидраты, вероятно, за счет образования водородных связей с молекулами воды.

Фенолы – бесцветные вещества, однако они легко окисляются на воздухе, поэтому большинство из них окрашены за счет наличия примеси продуктов окисления.

12.9. Нахождение в природе

Фенолы и их производные широко распространены в природе. Например, аминокислота тирозин, входящая в состав белков, метилсалицилат, обнаруженный в масле вересковых, эвгенол (гвоздичное масло), тимол (масло чабреца) и др.



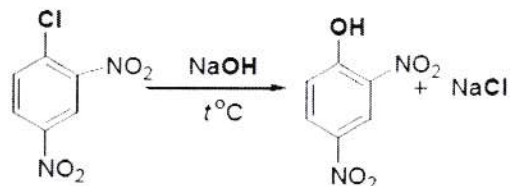
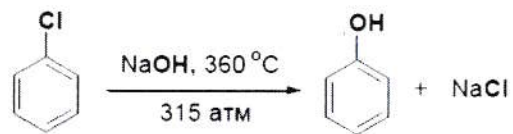
Многие стероидные гормоны и антибиотики (тетрациклины) также содержат фенольную гидроксильную группу.

12.10. Способы получения

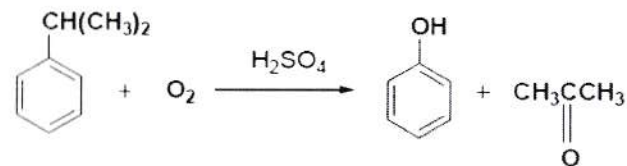
Фенол занимает одно из первых мест по масштабам производства среди ароматических синтетических соединений. Ежегодно в мире производится более 3 млн. тонн фенола. Он широко используется в промышленном производстве разнообразных продуктов от аспирина до фенол-формальдегидных смол.

Основные способы получения фенолов следующие:

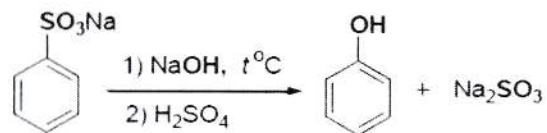
1. Гидролиз арилгалогенидов:



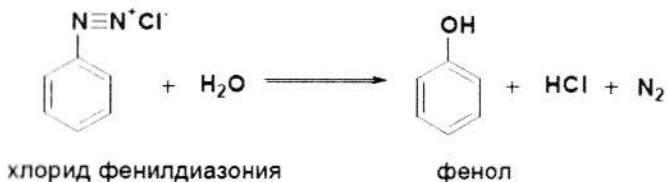
2. Окисление кумола:



3. Сплавление сульфатов со щелочами:



4. Гидролиз солей диазония:



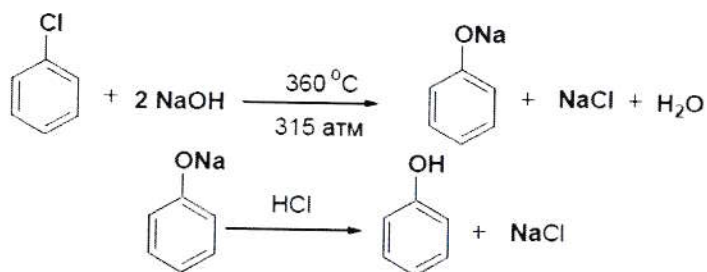
Гидролиз арилгалогенидов

Гидролиз арилгалогенидов широко используется в промышленности для получения фенола и разнообразных

замещенных фенолов (например, пикриновой кислоты). Гидролиз арилгалогенидов, содержащих сильные электроноакцепторные группы в *орто*- или *пара*-положениях к галогену, также применяется для получения разнообразных фенолов в лаборатории.

1. Гидролиз хлорбензола (процесс фирмы «Dow»).

Хлорбензол при высоком давлении нагревают при 350 °С с водным раствором гидроксида натрия, при этом образуется фенолят натрия, который после обработки соляной кислотой образует фенол. Эта реакция является реакцией нуклеофильного замещения в ароматическом кольце:



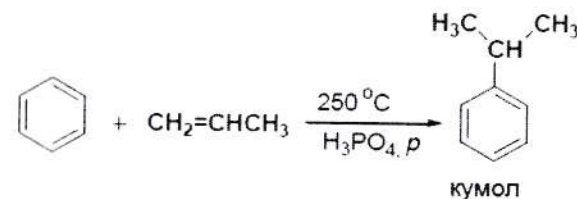
2. Гидролиз арилгалогенидов, содержащих сильные электроноакцепторные группы. Например:



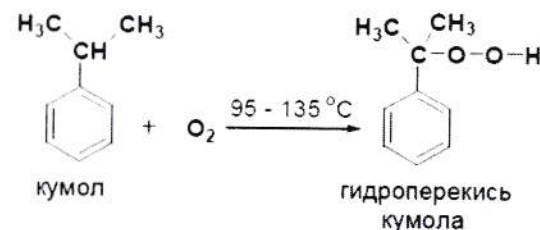
Окисление кумола

Этот метод в настоящее время имеет наибольшее значение для промышленного получения фенола, поскольку при этом используются дешевые исходные вещества – бензол и пропилен, а получают при этом важные промышленные продукты – фенол и ацетон.

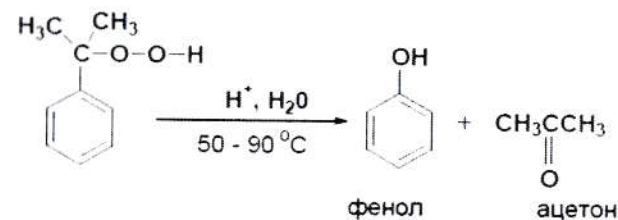
Процесс начинается с алкилирования по Фриделю–Крафтсу бензола пропиленом:



Далее, кумол кислородом воздуха окисляется в гидроперекись кумола:

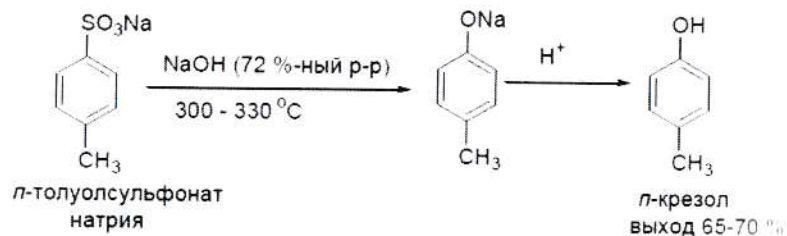


На последней стадии гидроперекись кумола обрабатывают 10 %-ным раствором серной кислоты, при этом гидроперекись превращается в смесь фенола и ацетона:



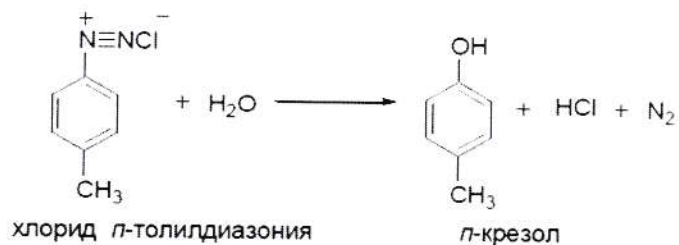
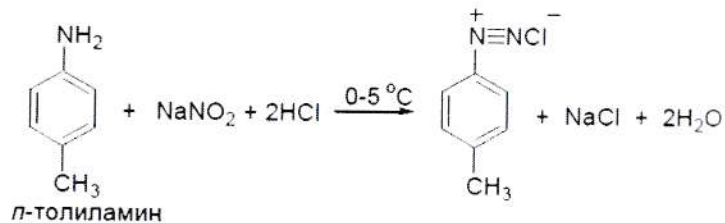
Механизм реакции:

1. Пропилен под действием фосфорной кислоты образует изопропил-катион, который алкилирует бензол по типу обычной реакции электрофильного замещения в бензольном кольце (S_E):



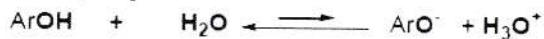
Гидролиз солей диазония

Этот метод широко применяется в лаборатории для получения разнообразных фенолов. Соли диазония получают из соответствующих первичных ароматических аминов путем реакции диазотирования. Она включает взаимодействие амина с нитритом натрия и неорганической кислотой при температуре 0–5 °С. Водный гидролиз соли диазония приводит к образованию соответствующего фенола:

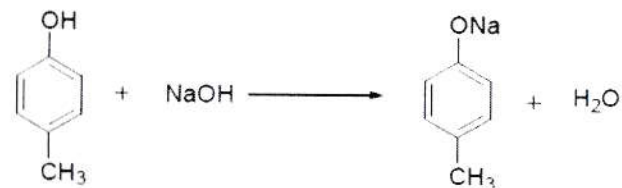


14.11. Реакции фенолов

1. Кислотность, образование солей:



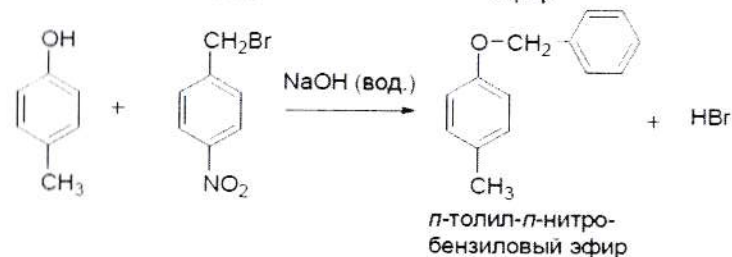
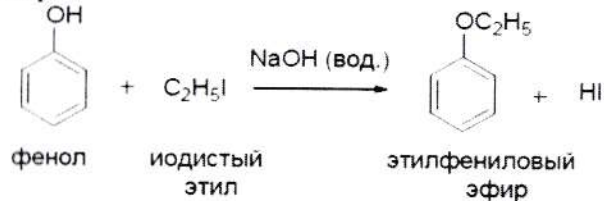
Например:



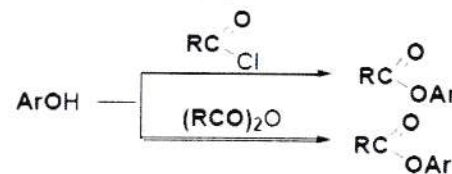
2. Образование простых эфиров. Синтез Вильямсона:

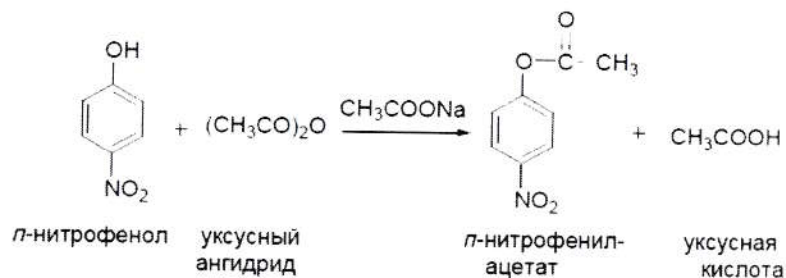
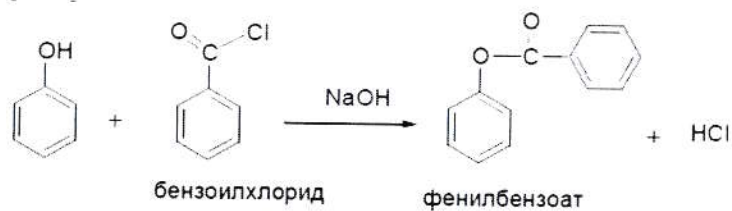


Например:



3. Образование сложных эфиров:



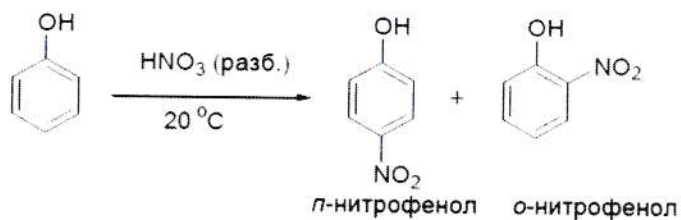


4. Реакции замещения в ароматическое кольцо:

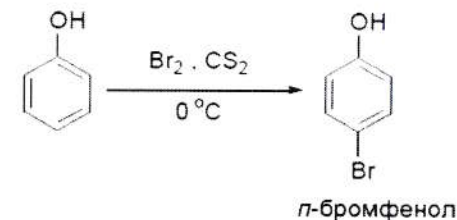
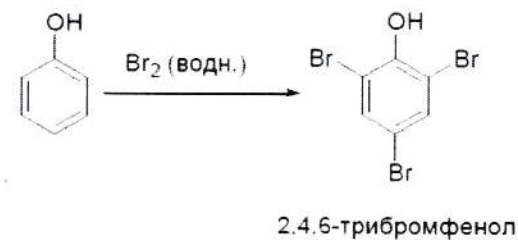
-OH } Очень сильно активируют кольцо и
 -O } направляют замещение в *орто*- и *пара*-
 положения в реакциях S_E

-OR Менее мощный активатор, чем OH-группа

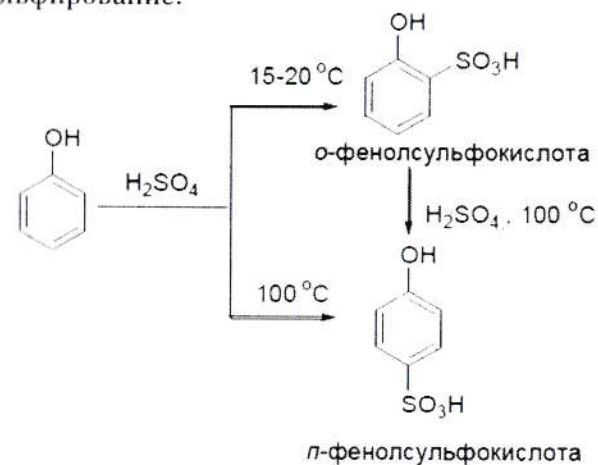
а) нитрование:



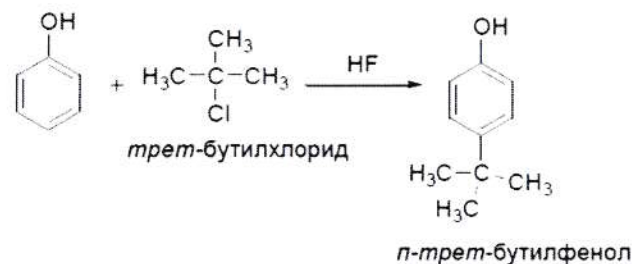
б) галогенирование:



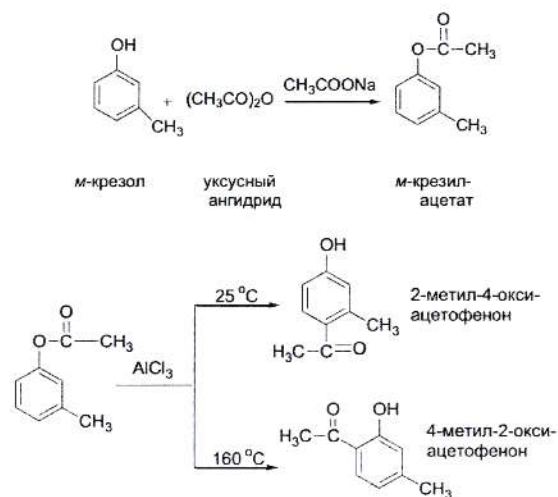
в) сульфирование:



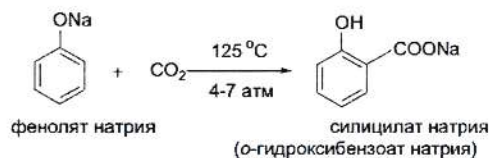
г) алкилирование:



д) ацилирование, перегруппировка Фриса:



е) карбоксилирование, реакция Кольбе:



ж) реакция с формальдегидом:

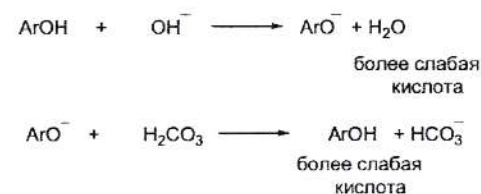


з) образование альдегидов, реакция Реймера-Тимана:



Кислотность фенолов

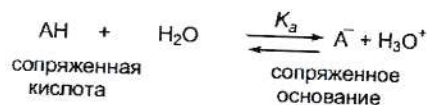
Фенолы превращаются в соли под действием водных растворов щелочей, но не водных растворов бикарбонатов:



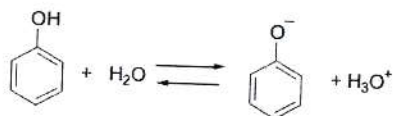
Из этого следует, что фенолы значительно более сильные кислоты, чем вода, но гораздо более слабые кислоты, чем карбоновые кислоты. Поскольку из раздела мы знаем, что спирты более слабые кислоты, чем вода, следовательно фенолы более сильные кислоты, чем спирты. Действительно, если большинство спиртов имеет константу кислотности порядка 10^{-18} , то константа кислотности фенолов составляет 10^{-11} и выше:

Карбоновая кислота > фенол > вода > спирт

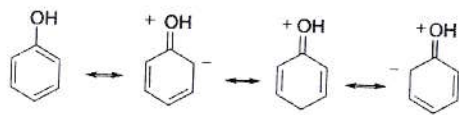
Объясним этот факт с точки зрения теории резонанса. Вспомним также общие представления о кислотно-основном равновесии [4]:



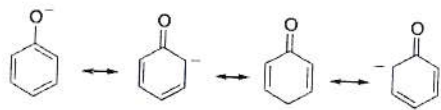
Сила кислоты определяется устойчивостью ее сопряженного основания:



Запишем резонансные структуры для фенола:



Запишем резонансные структуры для фенолят-аниона:



Мы видим, что при написании резонансных структур фенола требуется разделение противоположных зарядов, чего не наблюдается при написании резонансных структур для фенолят-аниона. Поскольку для разделения противоположных зарядов требуется определенное количество энергии,

следовательно, фенолят-анион (сопряженное основание) более резонансно стабилизирован, чем фенол (сопряженная кислота).

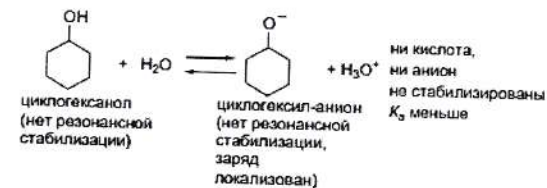
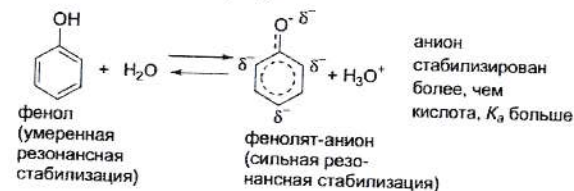
Сравним по кислотности структурно подобные соединения:



Для фенола и фенолят-аниона напомним резонансные структуры, как показано выше.

Для циклогексанола и циклогексил-аниона мы не можем написать подобных структур [4].

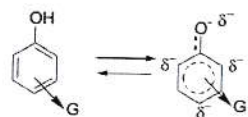
Резонансная стабилизация фенолят-аниона более значительна, поскольку отрицательный заряд делокализован по бензольному кольцу. Для циклогексил-аниона нет резонансной стабилизации и отрицательный заряд локализован на атоме кислорода:



Влияние заместителей на кислотность фенолов

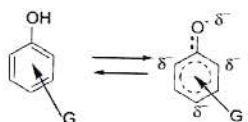
Электроакцепторные заместители способствуют рассредоточению отрицательного заряда фенолят-аниона и, следовательно, увеличивают кислотность фенолов.

Наоборот, электронодонорные заместители уменьшают кислотность фенолов:



G оттягивает электроны, стабилизирует анион, повышает кислотность

G = $-\text{NO}_2$
 $-\text{Hal}$
 $-\text{CHO}$
 $-\text{COR}$
 $-\text{COOR}$
 $-\text{CN}$



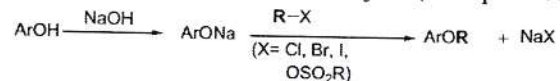
G подает электроны, дестабилизирует анион, уменьшает кислотность

G = $-\text{CH}_3$
 $-\text{C}_2\text{H}_5$
 $-\text{NH}_2$
 $-\text{NHR}$
 $-\text{OR}$

Получение простых эфиров

Фенолы можно превратить в простые эфиры с помощью реакции Вильямсона.

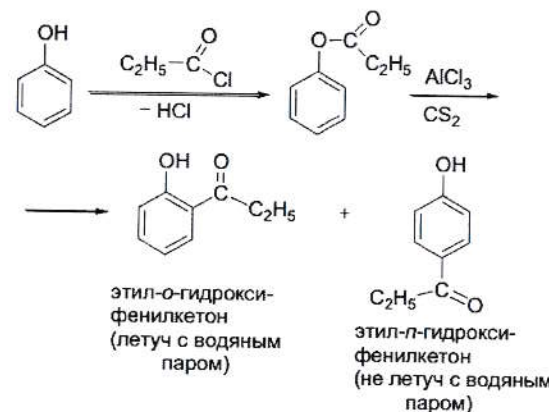
Сначала из фенола под действием гидроксида натрия образуется фенолят натрия, который реагируя с арил- или алкилгалогенидом образует соответствующий простой эфир:



Получение сложных эфиров

Обычно фенолы превращают в сложные эфиры действием кислот, лорангидридов и ангидридов кислот.

При нагревании сложных эфиров фенолов с хлористым алюминием происходит миграция ацильной группы с кислорода OH-группы фенола в *орто*-или *пара*-положения кольца и образуются соответствующие кетоны. Эту реакцию, называемую перегруппировкой Фриса, часто используют вместо реакции прямого ацилирования для синтеза ароматических кетонов, содержащих OH-группу в ядре, например:

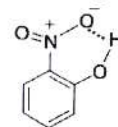


Замещение в ароматическое кольцо

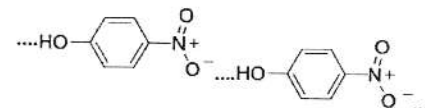
Нитрование

Фенолы, реагируя с концентрированной азотной кислотой превращаются в 2,4,6-тринитрофенол (пикриновую кислоту). Нитрование сопровождается сильным окислением.

При нитровании фенола разбавленной азотной кислотой при низкой тем-пературе получается смесь *орто*- и *пара*-изомеров, которые легко разделить перегонкой с водяным паром, т. к. *о*-изомер более летуч, чем *п*-изомер:



более летуч из-за образования внутримолекулярной водородной связи



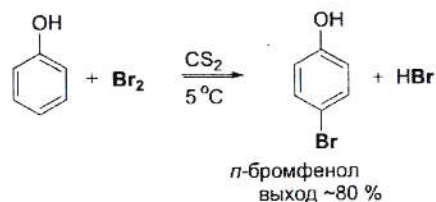
менее летуч из-за образования межмолекулярных водородных связей

Бромирование

OH-Группа фенолов очень сильно активирует кольцо по отношению к ре-акциям S_E . Реакция фенола с бромной водой приводит сразу к образованию трибромзамещенного фенола. Катализатора типа кислоты Льюиса не требуется. Эта реакция является качественной на фенолы:

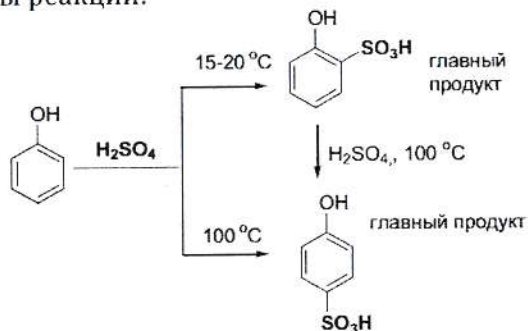


Для того, чтобы получить монобромзамещенный фенол, реакцию проводят при низкой температуре в сероуглероде; при этом получается преимущественно пара-изомер:



Сульфирование

Сульфирование фенола осуществляется очень легко и приводит к получению *орто*- или *пара*-изомера в зависимости от температуры реакции:



Реакция Кольбе

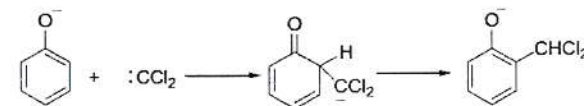
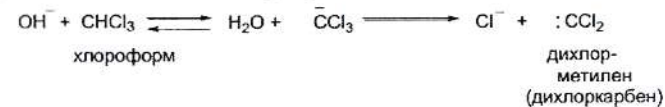
Фенолят-анион более легко вступает в реакции S_E , чем фенол, поэтому он легко реагирует с диоксидом углерода, который выступает как электрофил:



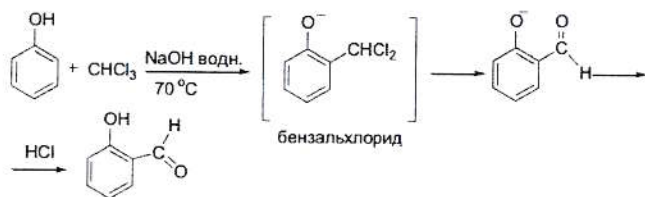
Реакцию проводят при температуре 125 °C и давлении углекислого газа в несколько атмосфер. Получающийся при этом нестабильный интермедиат подвергается кето-енольной таутомерии и образует салицилат натрия. При подкислении смеси образуется салициловая кислота.

Реакция Реймера-Тимана

Обработка фенола хлороформом и водной щелочью приводит к введению альдегидной группы $-CHO$ в ароматическое кольцо в *орто*-положение к OH -группе. Реакция Реймера-Тимана включает стадию электрофильного замещения в очень активном кольце фенолят-аниона. Электрофильным агентом является дихлорметилен $:CCl_2$, генерируемый из хлороформа действием щелочи. Хотя дихлорметилен электрически нейтрален, он содержит атом углерода, несущий лишь секстет электронов и потому являющийся сильным электрофилом:



В данной реакции первоначально образуется замещенный бензальхлорид, который гидролизуется, поскольку реакцию проводят в щелочной среде, например:



12.11. Анализ фенолов

Наиболее характерным свойством фенолов является их кислотность. Большинство фенолов более сильные кислоты, чем вода, но более слабые кислоты, чем угольная кислота. Поэтому вещество, растворяющееся в водном растворе гидроксида натрия, но не растворяющееся в водном растворе бикарбоната натрия, вероятнее всего будет фенолом.

Многие (но не все) фенолы дают окрашенные комплексы (цвет которых

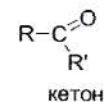
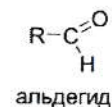
может изменяться от зеленого через синий и фиолетовый до красного) с хлоридом железа (III).

Фенолы также часто идентифицируют по продуктам бромирования.

Глава 13 АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

13.1. Альдегиды и кетоны. Структура и номенклатура

Альдегиды – это соединения общей формулы RCHO , кетоны – соединения общей формулы $\text{RR}'\text{CO}$. Группы R и R' могут быть алифатическими или ароматическими:



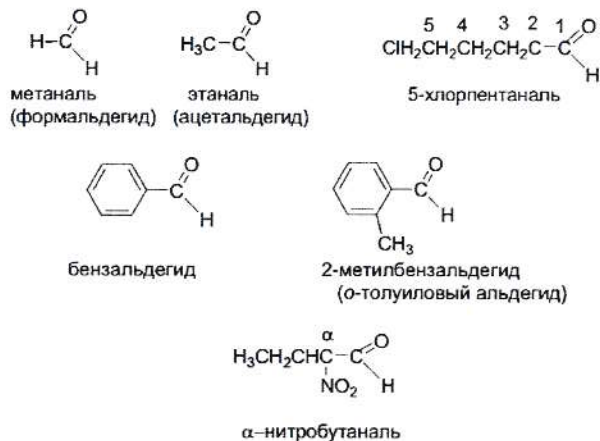
Как альдегиды, так и кетоны содержат карбонильную группу $\text{C}=\text{O}$ и их часто рассматривают вместе как **карбонильные соединения**. Наличие карбонильной группы определяет химические свойства альдегидов и кетонов. Большинство свойств альдегидов и кетонов сходны. Однако по соседству с карбонильной группой в альдегидах находится атом водорода, а рядом с карбонильной группой кетонов – два органических радикала. Это различие в структуре обуславливает различие в свойствах: а) альдегиды легко окисляются, в то время как кетоны окисляются с трудом; б) альдегиды более активны, чем кетоны в реакциях нуклеофильного присоединения – характерной реакции карбонильных соединений.

Многие альдегиды имеют тривиальные названия, которые образуются из названий соответствующих карбоновых кислот путем замены слова **кислота** словом **альдегид**.

По номенклатуре IUPAC названия альдегидов образуются следующим образом:

1. За основу берется наиболее длинная цепь, содержащая группу CHO , которую называют, прибавляя окончание **-аль** к названию соответствующего алкана.

2. Положение заместителя обозначается цифрами, причем карбонильный углерод считается первым. Атом углерода при втором атоме углерода соответствует α -углеродному атому:



Простейший алифатический кетон имеет тривиальное название *ацетон*. Для большинства других алифатических кетонов обычно название составляется из названий двух радикалов, связанных с углеродом карбонильной группы, к которым прибавляют окончание кетон. Названия кетонов, в которых карбонильная группа связана с бензольным кольцом, имеют окончание **фенон**.

В соответствии с номенклатурой IUPAC:

1. За основу берется наиболее длинная цепь, содержащая карбонильную группу, которую называют, прибавляя окончание -он к названию соответствующего алкана.

2. Положение различных групп обозначают цифрами таким образом, чтобы карбонильная группа получила наименьший номер:



13.2. Физические свойства

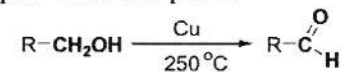
Карбонильная группа – полярная группа, поэтому альдегиды и кетоны обладают более высокой температурой кипения, чем соответствующие углеводороды с той же молекулярной массой. Однако благодаря тому, что альдегиды и кетоны не могут образовывать сильных межмолекулярных водородных связей, их температуры кипения значительно ниже, чем у соответствующих спиртов.

Благодаря тому, что карбонильная группа альдегидов и кетонов может образовывать сильные водородные связи с молекулами воды, низшие альдегиды и кетоны смешиваются с водой в любых пропорциях.

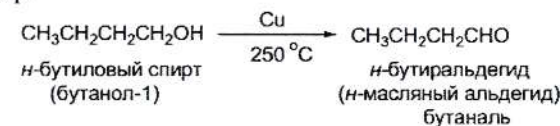
13.3. Способы получения

Способы получения альдегидов и кетонов довольно сильно различаются, поэтому мы будем рассматривать их отдельно. Основные способы получения альдегидов следующие:

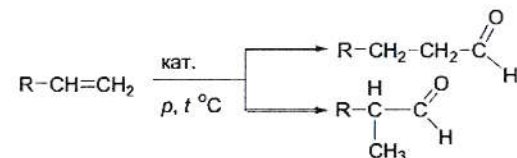
1. Окисление первичных спиртов:



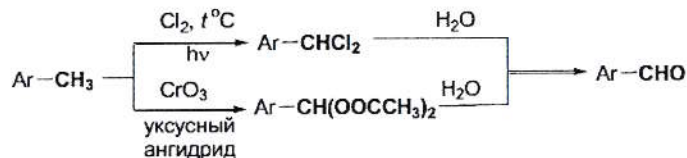
Например:



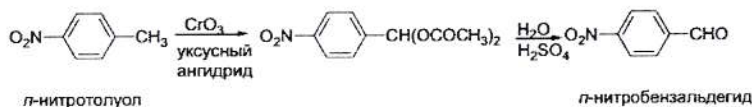
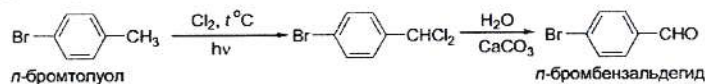
2. Гидроформилирование алкенов:



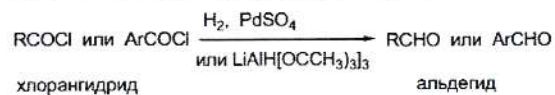
3. Окисление метилбензолов:



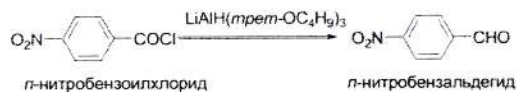
Например:



4. Восстановление хлорангидридов карбоновых кислот

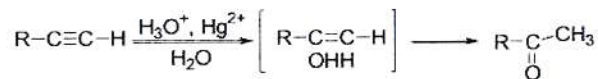


Например:

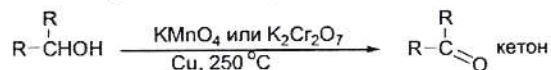


Кетоны обычно получают одним из следующих способов:

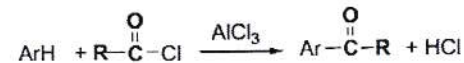
5. Гидратация алкинов:



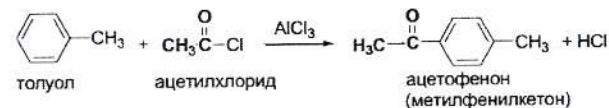
6. Окисление вторичных спиртов:



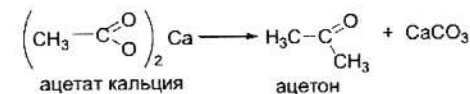
7. Ацилирование по Фриделю-Крафтсу:



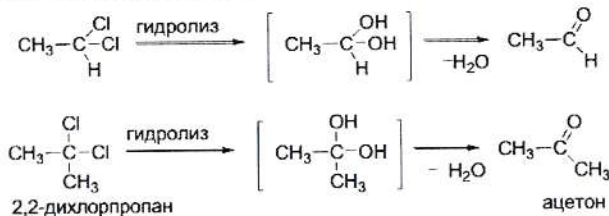
Например:



8. Пиролиз солей карбоновых кислот:

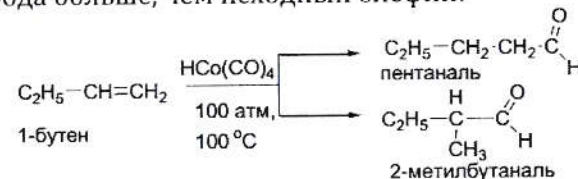


9. Гидролиз дигалогеналканов:

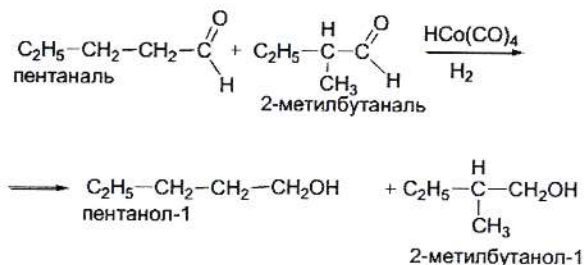


Гидроформилирование алкенов. Оксосинтез

В промышленности альдегиды получают прямым присоединением смеси CO и H₂ (синтез-газ) к олефинам при 100–200 °C под давлением 100–200 атм в присутствии кобальтового HCo(CO)₄ или никелевого катализаторов. При этом получают альдегиды нормального и разветвленного строения, содержащие на один атом углерода больше, чем исходный олефин:



Если реакцию проводить при более высокой температуре (185 °C), то главными продуктами реакции будут соответствующие спирты:

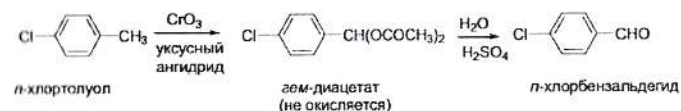


Окисление первичных спиртов и метилбензолов

Как будет показано далее, альдегиды окисляются гораздо легче других классов органических соединений. Как же можно остановить окисление первичного спирта или метилбензола на стадии образования альдегида? Очевидно, что окисляющий агент, который может окислять первичный спирт или метилбензол, будет окислять альдегид до соответствующей карбоновой кислоты.

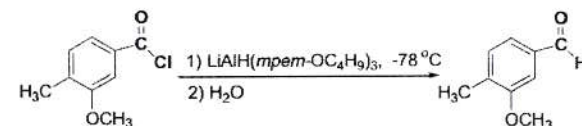
Один из путей заключается в использовании метода каталитического дегидрирования над раскаленной медью. Другой путь основан на использовании характерной особенности физических свойств альдегидов: они всегда кипят при температурах ниже, чем спирты, из которых они образуются. Например, ацетальдегид кипит при 20 °С, а этиловый спирт – при 78 °С. Если раствор бихромата калия в серной кислоте прибавлять по каплям в кипящий этиловый спирт, то ацетальдегид, образующийся в среде, температура которой на 60 °С выше его температуры кипения, удаляется из реакционной среды, прежде чем он успевает подвергнуться окислению в ощутимой степени. Реакцию проводят в колбе, снабженной колонкой, что позволяет удалять альдегид и возвращать спирт в реакционную среду.

В случае метилбензолов окисление боковой цепи может быть подавлено превращением альдегида в его неокисляемое производное – *гем*-диацетат, которое выделяют, а затем гидролизуют:



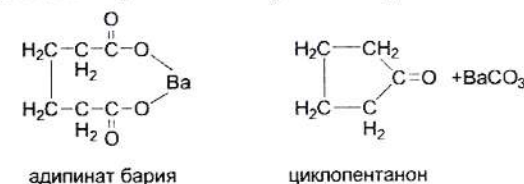
Восстановление хлорангидридов карбоновых кислот

Хлорангидриды карбоновых кислот можно превратить в альдегиды действием *трет*-бутоксисилилгидрида лития при температуре –78 °С. *Трет*-бутоксисилилгидрид лития – менее реакционноспособное соединение, чем литийалюминийгидрид, поэтому он не может восстановить образующийся альдегид до соответствующего первичного спирта:



Пиролиз солей карбоновых кислот

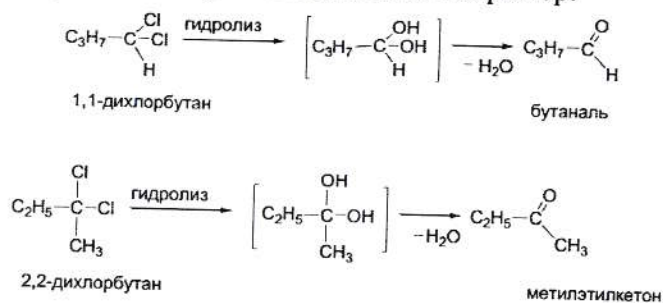
«Сухая перегонка» кальциевых или бариевых солей карбоновых кислот является старым и общим методом получения кетонов. Соли одноосновных кислот дают кетоны с открытой цепью, а соли двухосновных кислот – циклические кетоны. Молекула образующегося кетона содержит на один атом углерода меньше, чем молекула исходной соли:



Реакцию проводят при 400–500 °С в присутствии оксидов некоторых металлов (ThO₂, MnO₂, CaO, ZnO).

Гидролиз дигалогеналканов

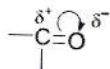
При взаимодействии с водой (реакция гидролиза) дигалогеналканов R_2CHNaI_2 , содержащих два атома галогена при одноматоме углерода (так называемые, геминальные дигалогеналканы) в присутствии кислот или оснований легко получают альдегиды или кетоны. Реакции проходят через промежуточное образование и распад нестабильных геминальных спиртов $R_2CH(OH)_2$. Если оба галогена находятся у одного из конечных углеродных атомов, то получаются альдегиды, если же оба галогена находятся у одного из средних атомов углерода, то получаются кетоны. Например:



13.4. Химические свойства

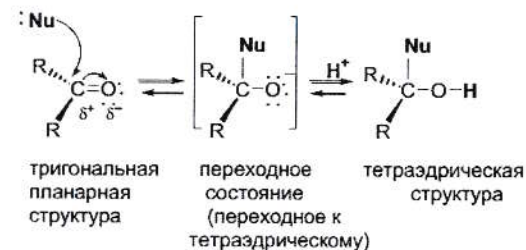
Химические свойства альдегидов и кетонов определяются наличием карбонильной группы. Эта группа, во-первых, является местом **нуклеофильной** атаки и, во-вторых, увеличивает кислотность атомов водорода, связанных с α -углеродным атомом.

Карбонильная группа содержит двойную углерод-кислородную связь; поскольку подвижные p -электроны сильно оттянуты к кислороду, углерод карбонильной группы является электронодефицитным центром, а кислород карбонильной группы – электроноизбыточным

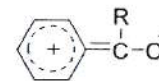


Какого рода реагенты будут атаковать такую группу? Поскольку важнейшая стадия в этих реакциях – образование связи с электронодефицитным карбонильным углеродом, то карбонильная группа более всего склонна к взаимодействию с электроноизбыточными нуклеофильными реагентами. Типичными реакциями альдегидов и кетонов будут **реакции нуклеофильного присоединения A_N** .

Нуклеофильное присоединение

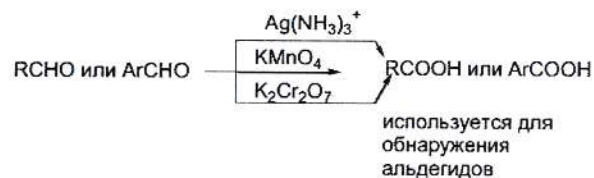


Альдегиды легче вступают в реакцию нуклеофильного присоединения (A_N), чем кетоны. Это различие в реакционной способности согласуется с характером промежуточного состояния реакции и объясняется совместным действием электронных и пространственных факторов. Кетон содержит вторую алкильную или арильную группу, а альдегиды – атом водорода. Вторая алкильная или арильная группа больше, чем атом водорода в альдегиде, поэтому она в большей степени будет препятствовать увеличению пространственной затрудненности в переходном состоянии. Алкильная группа подает электроны и тем самым дестабилизирует переходное состояние за счет усиления отрицательного заряда на кислороде. Можно было ожидать, что арильная группа с ее электронооттягивающим индуктивным эффектом будет стабилизировать переходное состояние и тем самым ускорять реакцию; однако, этот эффект еще в большей степени стабилизирует исходный кетон вследствие резонанса и в результате дезактивирует кетон в рассматриваемой реакции:



1. Окисление:

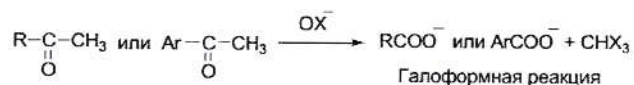
- альдегиды:



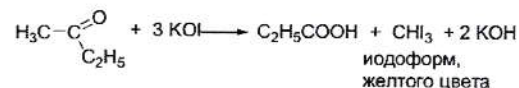
Например:



- метилкетоны:

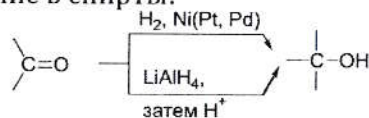


Например:

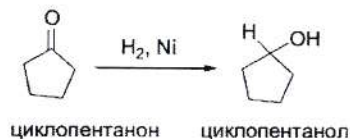


2. Восстановление:

а) восстановление в спирты:



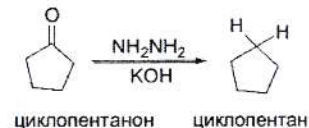
Например:



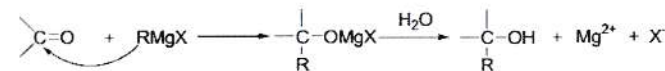
б) восстановление в углеводороды:



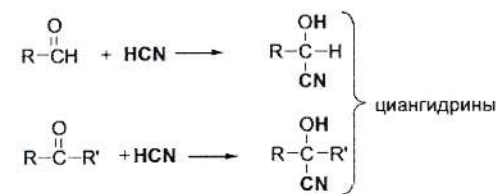
Например:



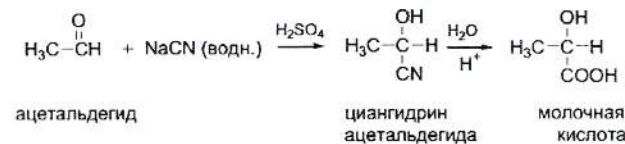
3. Присоединение реактивов Гриньяра:



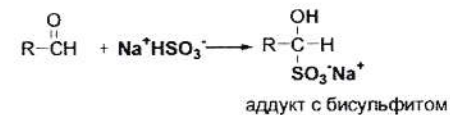
4. Присоединение HCN:



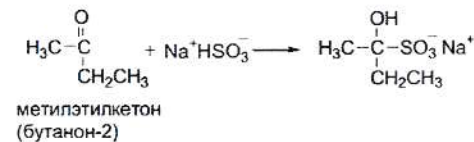
Например:



5. Присоединение бисульфита натрия:



Например:

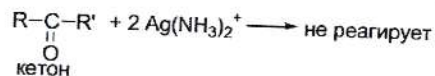


6. Присоединение производных аммиака:

восстанавливается до свобод-ного серебра (при подходящих условиях выделяется в виде зеркала).

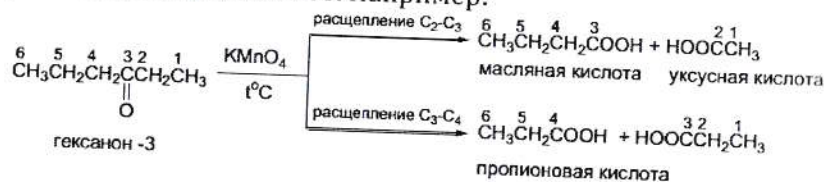


Кетоны не подвергаются окислению ионом серебра.



Эта реакция используется, в основном, для идентификации альдегидов и особенно для того, чтобы отличить их от кетонов.

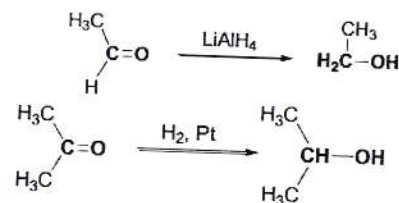
Окисление кетонов требует разрыва углерод-углеродной связи и поэтому происходит лишь в жестких условиях (исключение составляет галоформная реакция). Реакция редко представляет интерес для синтеза: многие кетоны могут расщепляться с любой стороны карбонильной группы, приводя к образованию смеси кислот. Например:



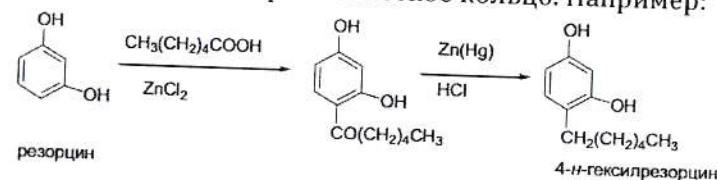
Метилкетоны гладко окисляются с помощью гипогалогенитов – происходит галоформная реакция. Эта реакция используется не только для идентификации метилкетонов, но часто оказывается полезной в синтезе некоторых кислот.

Восстановление

Альдегиды восстанавливаются в первичные спирты, а кетоны – во вторичные либо в результате каталитического гидрирования, либо путем использования таких восстанавливающих реагентов как алюмогидрид лития LiAlH_4 или борогидрид натрия NaBH_4 :



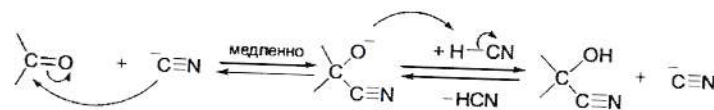
Альдегиды и кетоны восстанавливаются в углеводороды при действии амальгамы цинка и концентрированной соляной кислоты (восстановление по Клемменсену), или гидразином и сильным основанием типа едкой щелочи, или *трет*-бутилатом калия (восстановление по Кижнеру-Вольфу). Эти методы особенно важны в применении к алкиларилкетонам, получаемым при ацилировании по Фриделю-Крафтсу, поскольку таким косвенным путем можно ввести неразветвленную цепь в ароматическое кольцо. Например:



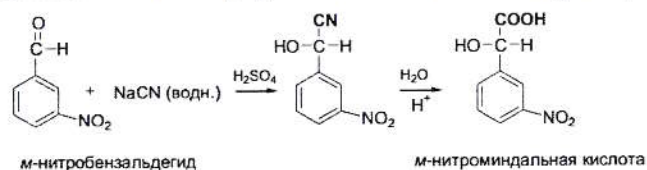
Присоединение HCN

Присоединение синильной кислоты к альдегидам и большинству кетонов приводит к образованию циангидринов. Пространственно затрудненные кетоны в данную реакцию не вступают.

Присоединение самой синильной кислоты протекает очень медленно, поскольку HCN является слабым нуклеофилом. Добавление цианида калия или другого основания, которое может генерировать цианид-анион (более сильный нуклеофил) из HCN , значительно повышает скорость реакции присоединения:

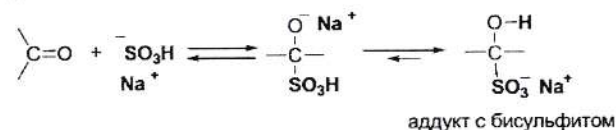


Циангидрины содержат нитрильную группу, и их главное использование основано на том, что как и другие нитрилы, они подвергаются гидролизу, в результате чего образуются α-гидроксикислоты или непредельные кислоты. Например:



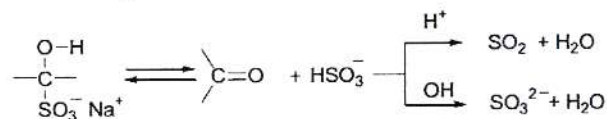
Присоединение бисульфита натрия

Бисульфит натрия присоединяется к альдегидам и ко многим кетонам (особенно метилкетонам) с образованием продукта присоединения:



Кетоны, содержащие объемные заместители в данную реакцию не вступают из-за пространственных затруднений.

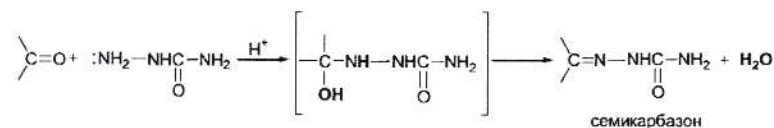
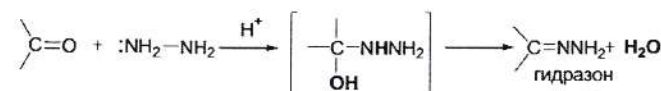
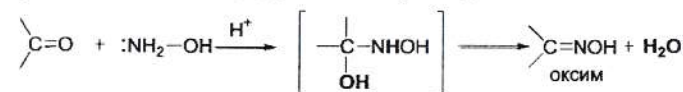
Подобно другим реакциям карбонильного присоединения, эта реакция также обратима. Добавление кислоты или основания разрушает бисульфит-ион, находящийся в равновесии с аддуктом, что приводит к регенерации карбонильного соединения:



Аддукты с бисульфитом обычно получают для отделения карбонильных соединений от некарбонильных. Карбонильное соединение можно очистить путем превращения его в бисульфитное производное с последующим отделением кристаллического аддукта от некарбонильных примесей и регенерацией карбонильного соединения.

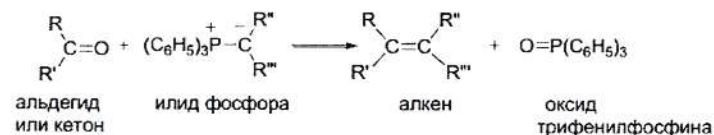
Присоединение производных аммиака

Некоторые соединения, родственные аммиаку, присоединяются к карбонильной группе с образованием производных, которые можно использовать для идентификации альдегидов и кетонов, поскольку оксимы, гидразоны, фенилгидразоны, семикарбазоны – твердые кристаллические вещества с характерными температурами плавления. Эти производные содержат двойную связь углерод-азот, образующуюся в результате элиминирования молекулы воды из первоначального аддукта. Например:



Присоединение илидов фосфора

Альдегиды и кетоны реагируют с илидами фосфора, давая алкены и оксид трифенилфосфина. Эта реакция называется реакцией Виттига и широко используется для получения алкенов:

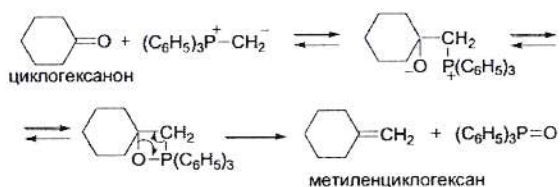


Илиды фосфора легко получают по реакции трифенилфосфина с алкил-галогенидом. Их получение включает две реакции:

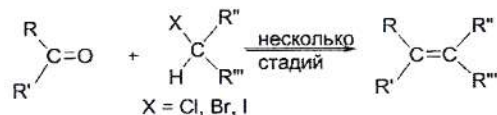


Первая реакция – реакция нуклеофильного присоединения. Трифенил-фосфин действует как нуклеофил, замещая галогенид-ион в алкилгалогениде, образуя алкилтрифенилфосфониевую соль. Вторая реакция – кислотно-основная реакция. Сильное основание (обычно это алкиллитий или фениллитий) отрывает протон от углерода, связанного с фосфором, давая соответствующий илид.

Далее илид (карбанион) нуклеофильно присоединяется к карбонильной группе альдегида или кетона, образуя промежуточный продукт бетаин, который распадается с образованием соответствующего алкена и оксида трифенилфосфина:



В общем виде реакцию Виттига можно представить следующим образом:

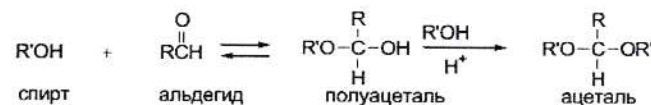


Например:



Присоединение спиртов

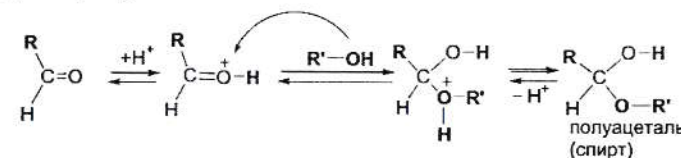
Спирты присоединяются к карбонильной группе альдегидов или кетонов в присутствии безводной кислоты с образованием *ацеталей* или *кеталей*:



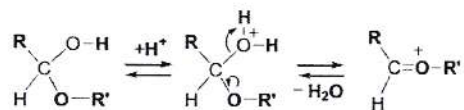
Имеются четкие данные в пользу того, что в спиртовом растворе альдегид находится в равновесии с соединением, называемым полуацеталем. Полуацеталь образуется в результате присоединения нуклеофильной молекулы спирта к карбонильной группе, он представляет собой одновременно простой эфир и спирт. Полуацетали, за немногими исключениями, слишком неустойчивы, чтобы их можно было выделить.

В присутствии кислот полуацетали ведут себя подобно спиртам и реагируют снова с молекулой спирта – растворителя, образуя ацеталь – простой эфир. Механизм реакции образования ацеталей следующий:

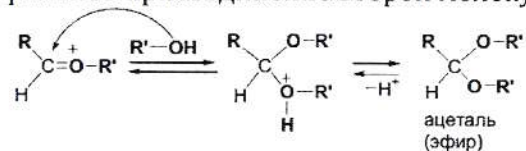
1. Образование полуацетала путем нуклеофильного присоединения молекулы спирта к карбонильной группе альдегида в присутствии кислоты:



2. Кислотно-катализируемая дегидратация полученного полуацетала и образование карбониевого иона:

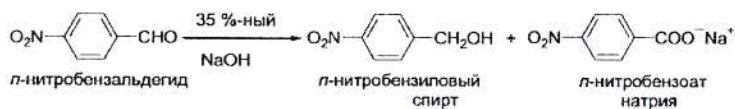
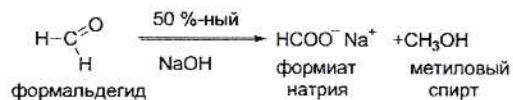


3. Нуклеофильное присоединение второй молекулы спирта:

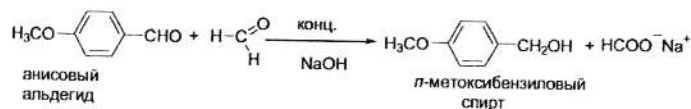


Реакция Канницаро

В присутствии концентрированного раствора щелочи, альдегиды, не имеющие α -водородных атомов, вступают в реакцию самоокисления-восстановления с образованием смеси спирта и соли карбоновой кислоты. Эта реакция, называемая **реакцией Канницаро**, обычно происходит при взаимодействии альдегида с концентрированным водным или спиртовым раствором щелочи при комнатной температуре. Например:

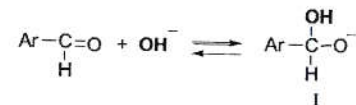


Как правило, смесь двух альдегидов в реакции Канницаро дает набор всех возможных продуктов. Однако если одним из альдегидов будет формальдегид, то образуется почти исключительно формиат натрия и спирт, соответствующий другому альдегиду. Повышенная склонность формальдегида подвергаться окислению делает *перекрестную* реакцию Канницаро удобным методом синтеза спиртов:

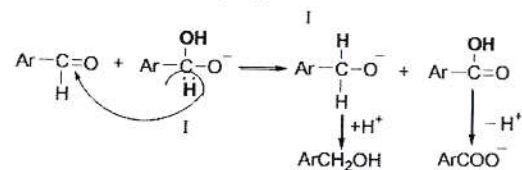


Реакция Канницаро состоит из двух последовательных стадий присоединения.

Присоединение гидроксил-иона, дающее промежуточное соединение (I):



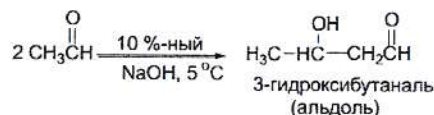
Присоединение гидрид-иона из промежуточного соединения (I) ко второй молекуле альдегида. Наличие отрицательного заряда в промежуточном соединении (I) способствует отщеплению гидрид-иона:



Альдольная конденсация

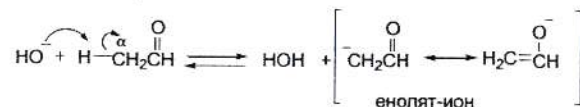
В результате сильного отрицательного индукционного эффекта C=O группы алифатические альдегиды и кетоны, имеющие хотя бы один α -атом водорода, проявляют достаточно выраженные кислотные свойства (иначе говорят, что они являются СН-кислотами) и в присутствии оснований способны диссоциировать на карбанионы. Карбанионы являются сильными нуклеофилами и активно присоединяются к C=O группам альдегидов и кетонов.

При реакции ацетальдегида с разбавленным раствором гидроксида натрия при комнатной температуре или более низкой, происходит димеризация и образуется 3-гидроксибутаналь. Он представляет собой с одной стороны, спирт, а с другой – альдегид и имеет общее название *альдоль* (альдегидоспирт):

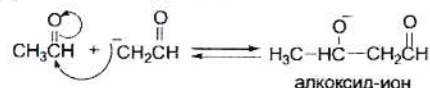


Механизм альдольной конденсации включает три стадии.

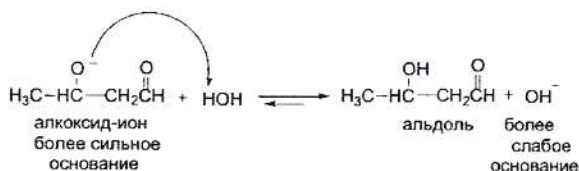
На первой стадии, сильное основание (гидроксид-ион) отрывает протон от α -углеродного атома альдегида, образуя резонансно стабилизированный енолят-ион:



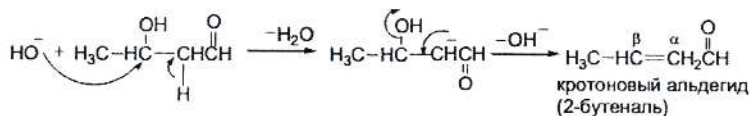
На второй стадии, енолят-ион (карбанион) присоединяется как нуклеофил к карбонильной группе второй молекулы альдегида, образуя алкоксид-ион:



На третьей стадии, алкоксид-ион захватывает протон из молекулы воды, образуя альдоль. Этот процесс возможен, т. к. алкоксид-ион является более сильным основанием, чем гидроксид-ион:



β -Гидроксиальдегиды и β -гидроксикетоны при нагревании в присутствии разбавленных растворов кислот легко дегидратируются, в результате образуются соединения, содержащие двойную углерод-углеродную связь между α - и β -углеродными атомами:

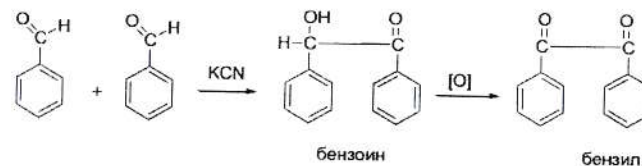


Как легкость осуществления реакции элиминирования воды, так и ее направление обусловлены тем, что получающийся алкен особенно устойчив, поскольку двойная углерод-углеродная связь находится в сопряжении с двойной углерод-кислородной связью карбонильной группы.

В некоторых реакциях альдольной конденсации дегидратация протекает настолько быстро, что невозможно выделить продукт в альдольной форме. В этом случае говорят об альдольно-кратоновой конденсации.

Бензоиновая конденсация

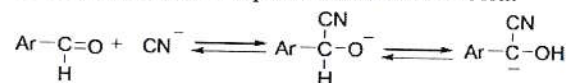
Специфичной для ароматических альдегидов является конденсация под влиянием солей синильной кислоты:



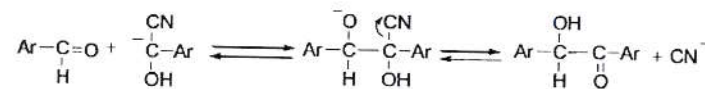
Бензоин легко окисляется в дикетон бензил.

Механизм бензоиновой конденсации следующий:

1. На первой стадии происходит нуклеофильное присоединение цианид-иона к карбонильной группе ароматического альдегида с образованием аниона:



2. На второй стадии происходит нуклеофильное присоединение полученного аниона ко второй молекуле ароматического альдегида. Наличие отрицательного заряда в полученном соединении способствует отщеплению цианид-иона:



Альдегиды и кетоны характеризуются путем получения производных по карбонильной группе с нуклеофильными реагентами, особенно производными аммиака. Альдегид или кетон будет, например, реагировать с 2,4-динитро-фенилгидразином, образуя осадок желтого или красного цвета.

Для альдегидов характерна легкость их окисления: альдегиды дают положительную пробу с реактивом Толленса, а кетоны не дают этой пробы. Положительная проба Толленса характерна также для некоторых других легко окисляющихся органических соединений, например, некоторых фенолов или аминов, однако эти соединения не дают положительной реакции с 2,4-динитро-фенилгидразином.

Чрезвычайно чувствительной пробой на альдегиды является **реакция Шиффа**. Альдегиды реагируют с фуксинсернистой кислотой, давая характерное малиновое окрашивание.

Алифатические альдегиды и кетоны, имеющие α -водородные атомы, реагируют с раствором брома в CCl_4 . Эта реакция протекает достаточно медленно, что отличает ее от пробы на ненасыщенность; кроме того, она сопровождается выделением HBr .

Альдегиды и кетоны обычно идентифицируют по температурам плавления таких производных, как 2,4-динитрофенилгидразоны, оксимы и семикарбазоны.

Для метилкетонов характерна иодоформная проба.

14.1. Карбоновые кислоты. Структура, классификация

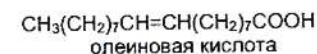
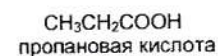
Карбоновые кислоты – это органические соединения, в состав которых входит карбоксильная группа $-COOH$.

Карбоксильная группа состоит из карбонильной и гидроксильной групп:

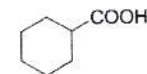


В зависимости от углеводородного радикала, связанного с карбоксильной группой различают:

1) алифатические кислоты

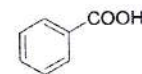


2) алициклические кислоты

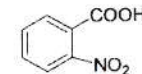


циклогексанкарбоновая кислота

3) ароматические кислоты

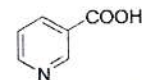
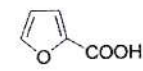


бензойная кислота



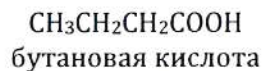
o-нитробензойная кислота

4) гетероциклические кислоты

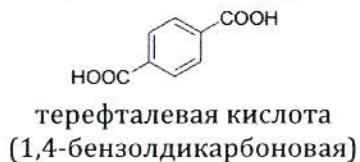
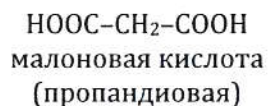
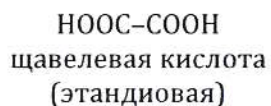
никотиновая кислота
 β -пиридинкарбоновая кислота α -фуранкарбоновая кислота

В зависимости от числа карбоксильных групп различают:

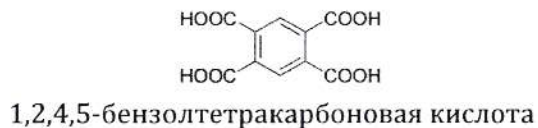
1) одноосновные кислоты



2) двухосновные кислоты



3) многоосновные кислоты, которые содержат 3 и более карбоксильные группы

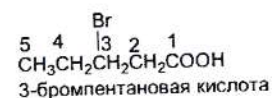
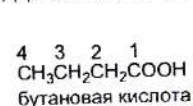


14.2. Номенклатура

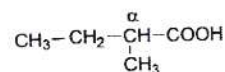
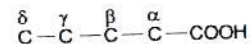
Алифатические карбоновые кислоты известны уже давно, поэтому их тривиальные (случайные) названия чаще всего указывают на источник их выделения. Например, муравьиная кислота HCOOH содержится в выделениях муравьев и в крапиве. Масляная кислота (CH₃CH₂CH₂COOH) входит в состав сливочного масла. Капроновая (C₆), каприловая (C₈) и каприновая (C₁₀) кислоты выделены из козьего жира, их названия образованы от латинского *capra* – коза. Валериановая кислота (C₅) содержится в корне растения валерианы, пеларгоновая кислота содержится в летучем масле пеларгонии розовой. Пальмитиновая кислота была выделена из пальмового масла. Следует отметить, что карбоновые кислоты в жирах находятся не в свободном состоянии, а в виде сложного эфира с глицерином.

По номенклатуре IUPAC карбоновые кислоты называют, выбирая за основу наиболее длинную цепь, содержащую

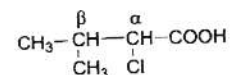
карбоксильную группу. Углероду карбоксильной группы присваивают номер 1. К названию соответствующего алкана (содержащего столько же атомов углерода, сколько содержится в кислоте), добавляют окончание **-овая кислота**. Например:



При использовании тривиальных названий карбоновых кислот положение заместителей обозначают не цифрами, а греческими буквами:

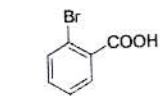


α-метилмасляная кислота

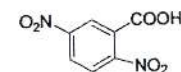


α-хлор-β-пропионовая кислота

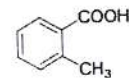
Ароматические кислоты обычно называют как производные бензойной кислоты. Для метилбензойных кислот существует специальное название – **толуиловые кислоты**:



o-бромбензойная кислота



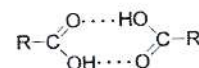
2,5-динитробензойная кислота



m-толуиловая кислота
(3-метилбензойная)

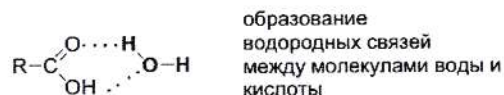
14.3. Физические свойства

Среди карбоновых кислот нет газообразных соединений. Температуры кипения кислот выше, чем спиртов со сравнимой молекулярной массой. Так, например, температура кипения пропановой кислоты составляет 141 °С, а бутанола-1 – 118 °С. Такое повышение температуры кипения обусловлено межмолекулярными водородными связями, благодаря которым молекулы кислот связываются попарно:



образование
водородных связей
в димере карбоновой
кислоты

По растворимости в воде молекулы карбоновых кислот похожи на спирты: первые четыре члена гомологического ряда растворимы в воде, пентановая кислота, как и пентанол-1 мало растворима (около 3 г на 100 г воды), высшие кислоты в воде практически не растворимы. Растворимость кислот в воде также обусловлена образованием водородных связей между водой и кислотой:



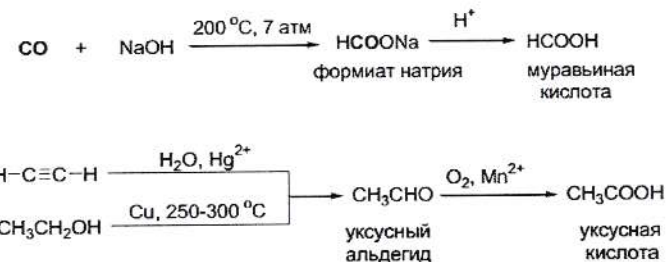
Пентан не образует водородных связей с водой и потому не растворим в ней.

Запах низших алифатических кислот изменяется от резкого раздражающего запаха муравьиной и уксусной кислот до очень неприятного запаха масляной, валериановой и капроновой кислот; высшие кислоты почти не имеют запаха, поскольку обладают малой летучестью.

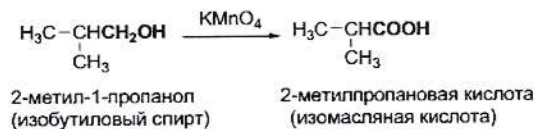
14.4. Способы получения

Карбоновые кислоты получают одним из следующих способов:

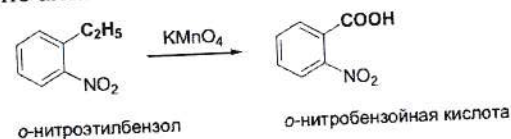
1. Промышленное получение муравьиной и уксусной кислот:



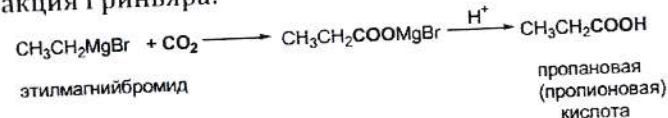
2. Окисление первичных спиртов:



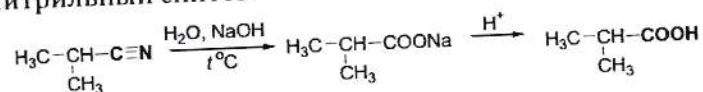
3. Окисление алкилбензолов:



4. Реакция Гриньяра:



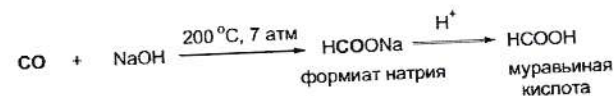
5. Нитрильный синтез:



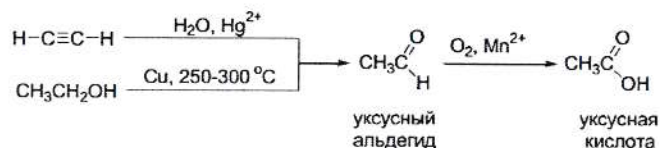
Все перечисленные методы имеют одинаковое важное значение; выбор одного из них определяется доступностью исходных веществ.

Промышленное получение муравьиной и уксусной кислот

Низшие члены ряда, как обычно получают особыми методами. *Муравьиную* (метановую) кислоту синтезируют в больших масштабах взаимодействием оксида углерода (II) с водным раствором едкого натра при высокой температуре и давлении:



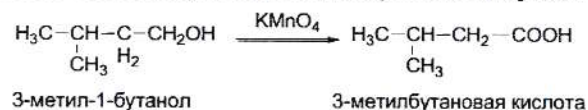
Уксусная (этановая) кислота (безусловно, самая важная из всех карбоновых кислот) образуется при окислении ацетальдегида кислородом воздуха. Ацетальдегид получают при дегидратации ацетилена или дегидрировании этилового спирта:



Большие количества уксусной кислоты получают в виде разбавленного водного раствора, называемого уксусом. Поскольку уксус используют в пищевой промышленности, кислоту для него получают окисляя этанол кислородом воздуха в присутствии бактерий *Acetobacter*.

Окисление первичных спиртов

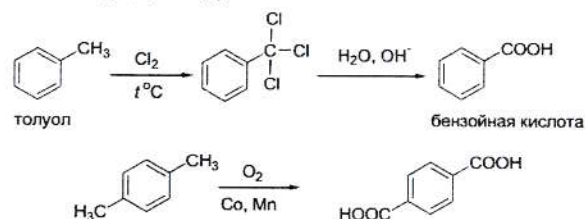
Окисление – наиболее прямой метод, и его используют всегда, когда это возможно. Некоторые низшие карбоновые кислоты можно синтезировать из доступных спиртов:



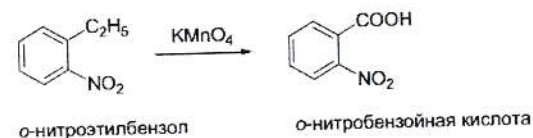
Окисление алкилбензолов

Алкилбензолы легко окисляются с образованием соответствующих ароматических кислот.

Так, в промышленности получают наиболее важные ароматические кислоты: *бензойную* и *фталевые*. В качестве окислителей используют дешевые окисляющие агенты, такие как хлор или кислород воздуха:

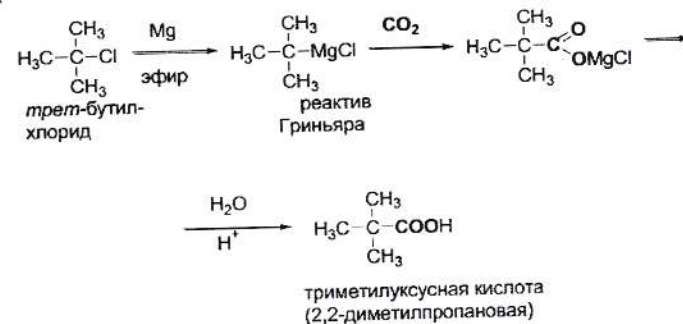


В лабораторных условиях для окисления алкилбензолов используют KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, CrO_3 в кислой среде:

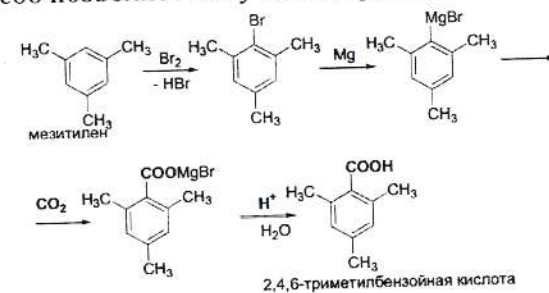


Реакция Гриньяра

Преимущество синтеза Гриньяра состоит в возможности увеличения длины углеродной цепи. Для получения реактивов Гриньяра используют органические галогениды:

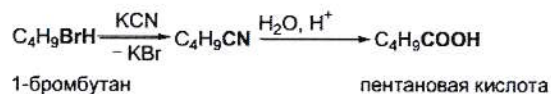


Этот способ позволяет получать и ароматические кислоты:

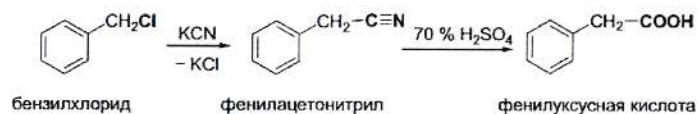


Нитрильный синтез

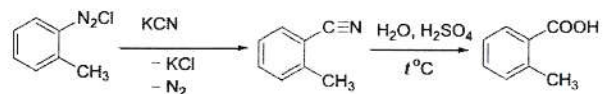
Алифатические нитрилы получают обработкой алкилгалогенидов цианистым натрием, образующийся нитрил гидролизуют до кислоты кипячением с водным раствором щелочи или кислоты:



Нитрильный синтез, как и синтез Гриньяра, позволяет удлинить углеродную цепь на один атом углерода:



Ароматические нитрилы, содержащие цианогруппу непосредственно в бензольном кольце, нельзя получить из малореакционноспособных арилгалогенидов. Их синтезируют из солей диазония:



14.5. Химические свойства

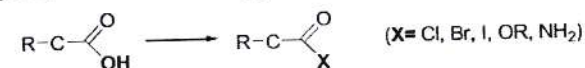
Химическое поведение карбоновых кислот определяется наличием функциональной группы – карбоксила COOH. Эта группа состоит из карбонильной (C=O) и гидроксильной (OH) групп. Именно гидроксильная группа участвует во всех реакциях, причем она либо теряет H⁺, либо замещается на другую группу.

Для остальной части молекулы характерны реакции, обусловленные ее структурой, а именно тем, является ли она алифатической или ароматической, ненасыщенной или предельной.

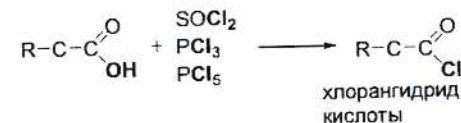
1. Кислотность. Образование солей:



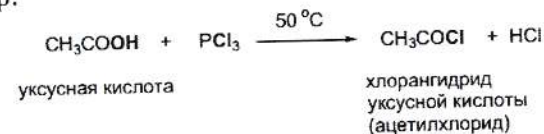
2. Превращение кислот в функциональные производные.



2.1. Получение галогенангидридов:

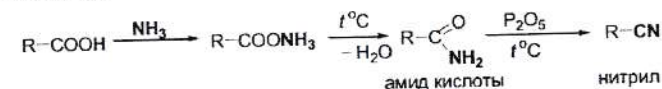


Например:

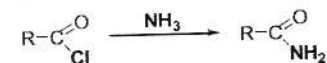


2.2. Получение амидов и нитрилов:

а) из кислот:

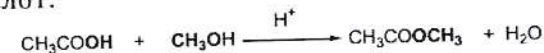


б) из хлорангидридов:

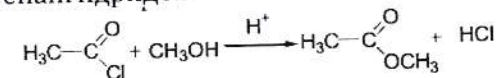


2.3. Получение сложных эфиров:

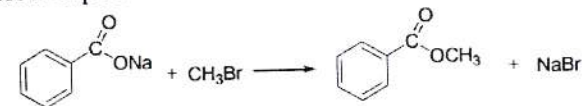
а) из кислот:



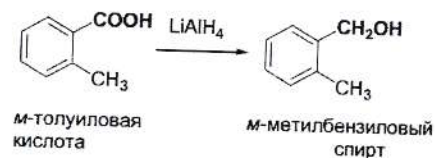
б) из галогенангидридов:



в) из солей карбоновых кислот:

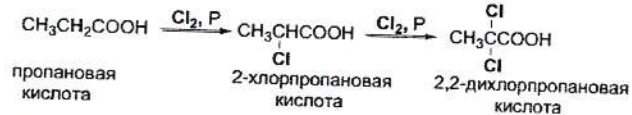


3. Восстановление:

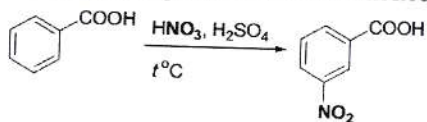


4. Замещение в радикале карбоновых кислот:

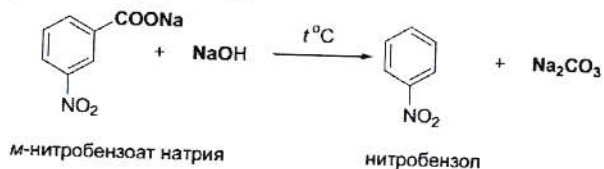
4.1. Галогенирование алифатических кислот):



4.2. Замещение в кольце ароматических кислот:



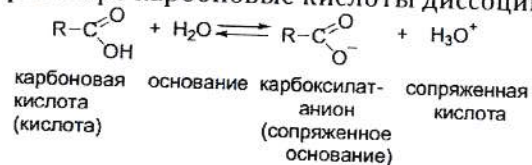
5. Декарбосилирование:



Кислотность, образование солей

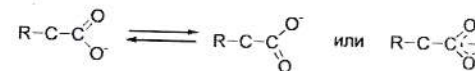
Карбоновые кислоты, константа кислотности (K_a) которых составляет $\sim 10^{-5}$, как кислоты слабее таких минеральных кислот, как HCl, HBr, HF, H₂SO₄, H₃PO₄, но намного сильнее спиртов, фенолов и угольной кислоты.

В водном растворе карбоновые кислоты диссоциируют:



Карбоксилат-анион, в отличие от алколят-аниона, стабилизирован сопряжением, что доказано

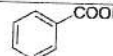
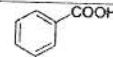
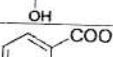
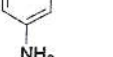
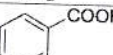
рентгеноструктурным анализом (длины обеих связей C-O одинаковы):



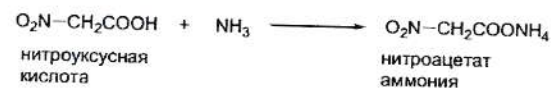
Электроакцепторные заместители стабилизируют карбоксилат-анион, тем самым значительно повышают кислотность. Напротив, электроакцепторные заместители уменьшают кислотность.

Таблица 8

Константы кислотности карбоновых кислот

Кислота	$10^5 K_a$	Кислота	$10^5 K_a$
HCOOH	17		6,3
CH ₃ COOH	1,75		3,3
ClCH ₂ COOH	136		1,4
FCH ₂ COOH	260		3,6
Cl ₂ CHCOOH	5530		10,3

Карбоновые кислоты вступают в реакции с активными металлами, оксидами, гидроксидами, вытесняют угольную кислоту из растворов ее солей:

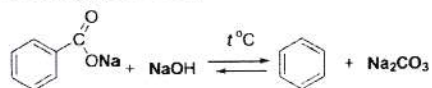




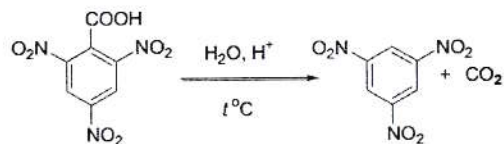
Декарбоксилирование

Декарбоксилирование или элиминирование COOH-группы в виде углекислого газа имеет ограниченное значение для ароматических кислот, но чрезвычайно важно для некоторых замещенных алифатических кислот, например, малоновых.

Для декарбоксилирования бензойной кислоты используют ее соль и щелочь в твердом виде:



В присутствии сильных электроноакцепторов отщепление CO₂ идет легче:



15.1. Производные карбоновых кислот

Многочисленная и разнообразная группа органических соединений классифицируется как производные карбоновых кислот. Такое название они получили из-за одного общего свойства – способности превращаться при гидролизе в карбоновые кислоты.

Наиболее распространенные и важные функциональные производные карбоновых кислот представлены в табл. 9.

Таблица 9

Производные карбоновых кислот

Производные	Формула	Название
Галогенангидриды	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})\text{Cl}$	Ацетилхлорид, хлористый ацетил, хлорангидрид уксусной кислоты
Ангидриды	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$	Уксусный ангидрид, ангидрид уксусной кислоты
Соли		Бензоат калия
Сложные эфиры		Этилбензоат, этиловый эфир бензойной кислоты
Амиды	$\text{H}_3\text{C}-\text{HC}(=\text{O})\text{NH}_2$	Амид изомасляной кислоты
Нитрилы		Бензонитрил, нитрил бензойной кислоты

Функциональные производные карбоновых кислот можно получить из самих кислот. Кроме того, производные карбоновых кислот могут претерпевать взаимное превращения.

15.2. Номенклатура производных карбоновых кислот

Производные карбоновых кислот образуются либо при замещении атома водорода в гидроксильной группе, либо

самой гидроксильной группы. В зависимости от этого различают кислотный радикал (ацил) и кислотный остаток (ацилат):



ацил



ацилат

Сложные эфиры

	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	$\text{H}_3\text{COOC}-\text{CH}_2-\text{COOC}_2\text{H}_5$
Систематическая	Этилэаноат Этилацетат	Метилэтилпропандиоат метилэтилмалонат
Рациональная	Этиловый эфир уксусной кислоты	Метилэтиловый эфир малоновой кислоты

Ангидриды

Ангидриды называют также, как и соли соответствующих карбоновых кислот, меняя наименование катиона на название ацила и помещая его в виде префикса перед наименованием ацилата.

	$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3$	$\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-\text{C}_2\text{H}_5$
Систематическая	Этанойлэаноат, ацетилацетат	Этанойлпропаноат, ацетилпропионат
Рациональная	Уксусный (этановый) ангидрид, ангидрид уксусной кислоты	Смешанный ангидрид пропионовой и уксусной кислот

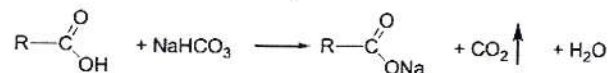
Галогенангидриды

	CH_3COCl	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COBr}$
Систематическая	Ацетилхлорид Этанойлхлорид Хлористый ацетил	Пентанойлбромид Валерилбромид Бромистый валерил
Рациональная	Хлорангидрид уксусной кислоты	Бромангидрид валериановой кислоты

Кислота		Кислотный радикал (ацил)		Кислотный остаток (ацилат)	
Формула	Название	Формула	Название	Формула	Название
1	2	3	4	5	6
HCOOH	Муравьиная, метановая	$\text{H}-\text{C}(=\text{O})$	Формил, метанойл	$\text{H}-\text{C}(=\text{O})\text{O}^-$	Формат, метаноат
CH_3COOH	Уксусная, этановая	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})$	Ацетил, этанойл	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})\text{O}^-$	Ацетат, эаноат
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	Пропионовая, пропановая	$\text{H}_3\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\text{C}(=\text{O})$	Пропи- ноил, пропа- ноил	$\text{H}_3\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\text{C}(=\text{O})\text{O}^-$	Пропио- нат, пропано- ат
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	Масляная, бу- тановая	$\text{H}_3\text{C}-(\text{H}_2\text{C})_2-\text{C}(=\text{O})$	Бутирил, бутанойл	$\text{H}_3\text{C}-(\text{H}_2\text{C})_2-\text{C}(=\text{O})\text{O}^-$	Бутират, бутаноат
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOH}$	Изомасляная, 2-метилбута- новая	$(\text{H}_3\text{C})_2-\text{HC}-\text{C}(=\text{O})$	Изобути- рил, изобута- ноил	$(\text{H}_3\text{C})_2-\text{HC}-\text{C}(=\text{O})\text{O}^-$	Изобути- рат, 2-метил- пропано- ат
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	Валериановая, пентановая	$\text{H}_3\text{C}-(\text{H}_2\text{C})_3-\text{C}(=\text{O})$	Валерил, пентано- ил	$\text{H}_3\text{C}-(\text{H}_2\text{C})_3-\text{C}(=\text{O})\text{O}^-$	Валерат, пентано- ат
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	Бензойная	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(=\text{O})$	Бензоил	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(=\text{O})\text{O}^-$	Бензоат
$\text{HOOC}-\text{COOH}$	Щавелевая, этандиовая	$\text{O}=\text{C}-\text{C}(=\text{O})$	Оксалил	$\text{O}=\text{C}-\text{C}(=\text{O})\text{O}^-$	Оксалат, этандио- ат
$(\text{H}_2\text{C})_2\text{COOH}$	Янтарная	$\text{O}=\text{C}-(\text{H}_2\text{C})_2-\text{C}(=\text{O})$	Сукци- нил	$\text{O}=\text{C}-(\text{H}_2\text{C})_2-\text{C}(=\text{O})\text{O}^-$	Сукцинат
$(\text{H}_2\text{C})_4\text{COOH}$	Адипиновая	$\text{O}=\text{C}-(\text{H}_2\text{C})_4-\text{C}(=\text{O})$	Адипи- нил	$\text{O}=\text{C}-(\text{H}_2\text{C})_4-\text{C}(=\text{O})\text{O}^-$	Адипи- нат
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$	Молочная	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{OH})-\text{C}(=\text{O})$	Лакта- лоил	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{OH})-\text{C}(=\text{O})\text{O}^-$	Лактат

Названия солей и эфиров формулируют от названий кислотных остатков (ацилатов).

15.7. Анализ карбоновых кислот



Карбоновые кислоты легко опознать по их кислотности. Они растворяются в водном растворе NaOH и в водном растворе NaHCO₃, причем реакция с бикарбонатом протекает с выделением двуокси углерода:

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

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

ОГЛАВЛЕНИЕ

	ВВЕДЕНИЕ	2
Глава 1.	КЛАССИФИКАЦИЯ, НОМЕНКЛАТУРА И ИЗОМЕРИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.....	4
1.1.	Классификация органических соединений.....	5
1.2.	Номенклатура органических соединений.....	9
1.3.	Способы изображения углеродного скелета	10
1.4.	Изомерия органических соединений	14
Глава 2.	ХИМИЧЕСКИЕ СВЯЗИ, ОБРАЗУЮЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ МОЛЕКУЛЫ	14
2.1.	Заполнение электронных оболочек с образованием ионов	14
2.2.	Обобществленные пары электронов. Ковалентная связь	16
Глава 3.	ОБРАЗОВАНИЕ, СВОЙСТВА И КОНФИГУРАЦИЯ КОВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ	22
3.1.	Образование молекулярных орбиталей из атомных орбиталей	22
3.2.	Конфигурация связывающих и разрыхляющих молекулярных орбиталей	23
3.3.	Способы перекрытия атомных орбиталей и виды ковалентных связей	24
3.4.	Энергия и длина ковалентной связи	26
3.5.	Взаимное расположение ковалентных связей в молекуле	28
3.6.	Взаимное влияние атомов в молекуле	33
3.7.	Индуктивный эффект	35

	3.8	Мезомерный эффект	38
	3.9	Электронодонорный и электроноакцепторный мезомерный эффекты	40
	3.10	Электронные эффекты заместителей (донор или акцептор?)	46
Глава 4.		ОРГАНИЧЕСКИЕ КИСЛОТЫ И ОСНОВАНИЯ	48
4.1		Протонная теория кислот и оснований Бренстеда	48
4.2		Классификация органических кислот и оснований	49
4.3		Влияние структурных факторов на относительную силу кислот и оснований	50
4.4		Кислоты и основания Льюиса	55
Глава 5.		КЛАССИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ И РЕАГЕНТОВ	55
5.1		Классификация по конечному результату	57
5.2		Классификация по типу разрыва связей и типу реагента	58
5.3		Последовательные реакции	61
5.4		Параллельные реакции. Кинетический и термодинамический контроль	63
Глава 6.		АЛКАНЫ	65
6.1		Гомологический ряд алканов	65
6.2		Строение метана	65
6.3		Строение гомологов метана. Конформации	66
6.4		Изомерия алканов	67
6.5		Типы углеродных атомов	68
6.6		Номенклатура алканов	69
6.7		Физические свойства	71

6.8	Нахождение в природе	71
6.9	Способы получения	72
6.10	Химические свойства	81
6.11	Применение алканов	88
Глава 7.	АЛКЕНЫ	90
7.1	Строение этилена	91
7.2	Номенклатура алкенов	92
7.3	Изомерия алкенов	93
7.4	Физические свойства	93
7.5	Способы получения алкенов	
7.6	Химические свойства	82
7.7	Применение алкенов	93
Глава 8.	АЛКАДИЕНЫ.	115
8.1	Номенклатура	115
8.2	Строение сопряженных диенов	116
8.3	Физические свойства	116
8.4	Способы получения сопряженных диенов	117
8.5	Химические свойства сопряженных диенов	117
8.6	Анализ алкадиенов	119
Глава 9.	АЛКИНЫ	125
9.1	Номенклатура	126
9.2	Строение ацетилена	126
9.3	Физические свойства	126
9.4	Способы получения	127
9.5	Химические свойства	128
9.6	Применение	130
Глава 10.	АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (АРЕНЫ)	138
10.1	Классификация и номенклатура	136
10.2	Строение бензола. Ароматичность	140

10.3	Физические свойства	142
10.4	Способы получения	145
10.5	Химические свойства	148
10.6	Применение ароматических углеводов	160
Глава 11.	ОРГАНИЧЕСКИЕ ГАЛОГЕНИДЫ	161
11.1	Номенклатура	162
11.2	Физические свойства	163
11.3	Алкилгалогениды	163
11.4	Строение и номенклатура	163
11.5	Физические свойства	164
11.6	Химические свойства	169
11.7	Анализ алкилгалогенидов	183
11.8	АРИЛГАЛОГЕНИДЫ	184
11.9	Номенклатура	185
11.10	Физические свойства	185
11.11	Способы получения	185
11.12	Химические свойства	188
11.13	Анализ арилгалогенидов	195
Глава 12.	СПИРТЫ И ФЕНОЛЫ	196
12.1	Строение и классификация	197
12.2	Номенклатура	199
12.3	Физические свойства	199
12.4	Способы получения спиртов	205
12.5	Химические свойства спиртов	214
12.6	Анализ спиртов. Качественные реакции на спирты	215
12.7	Фенолы. Структура и номенклатура	216
12.8	Физические свойства фенолов	217
12.9	Нахождение в природе	217

12.10	Способы получения	223
12.11	Анализ фенолов	235
Глава 13.	АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ	236
13.1	Альдегиды и кетоны. Структура и номенклатура	236
13.2	Физические свойства	238
13.3	Способы получения	238
13.4	Химические свойства	243
13.5	Анализ альдегидов и кетонов	259
Глава 14.	Карбоновые кислоты.	260
14.1	Карбоновые кислоты. Структура, классификация	260
14.2	Номенклатура	261
14.3	Физические свойства	262
14.4	Способы получения	263
14.5	Химические свойства	267
Глава 15.	ПРОИЗВОДНЫЕ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ	276
15.1	ПРОИЗВОДНЫЕ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ	276
15.2	Номенклатура производных карбоновых кислот	276
15.3	АНАЛИЗ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ	281
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ		282

O'ZBEKISTON RESPUBLIKASI JIY TALIM,
FAN VA INNOVATSIYALAR VAZIRLIGI
SHIRCHIQ DAVLAT PEDAGOGIKA UNIVERSITETI
AXBOROT RESURS MARKAZI

-14279/73-

О.Э.ЗИЯДУЛЛАЕВ

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

учебник

направление подготовки: 60110800-химия

Редактор: Х. Тахиров

Художественный редактор: С. Меликузев

Компьютерная верстка: А. Зиямухамедов

Лицензия издательства № 2244. 25.08.2020.

Разрешение на печать 25.08.2023.

Формат 60x84 1/16. Печать офсетная.

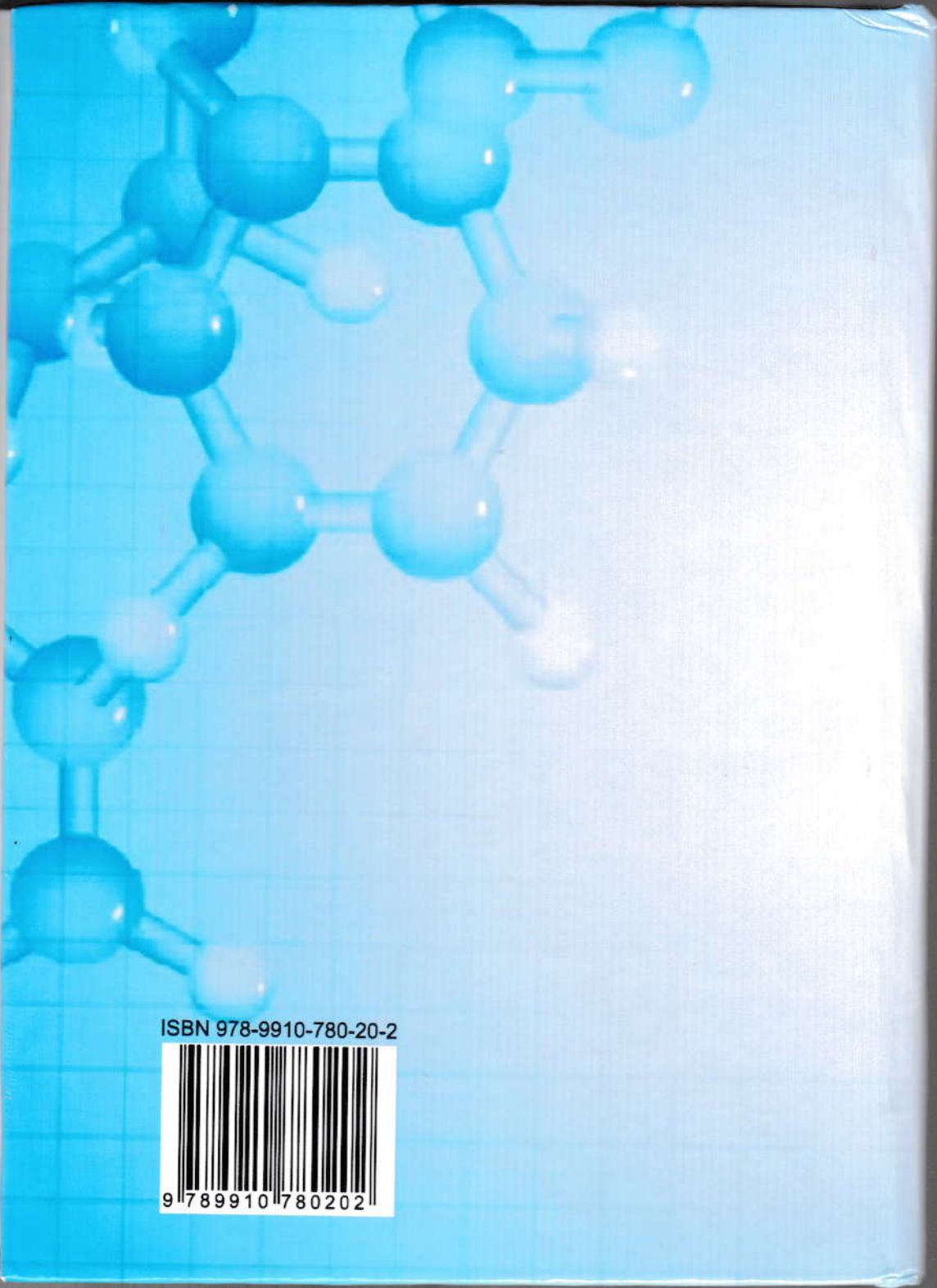
«Cambria» гарнитура 16. Уч.изд.л. 18,25

Тираж 100. Заказ № 2133082

Отпечатано в типографии «Olmaliq kitob business».

ДЛЯ ЗАМЕТОК

ДЛЯ ЗАМЕТОК



ISBN 978-9910-780-20-2



9 789910 780202