

ЛЕКЦИЯ №1

Введение в органическую химию

1. Предмет органической химии

Органическая химия – это химия углеводородов и их функциональных производных.

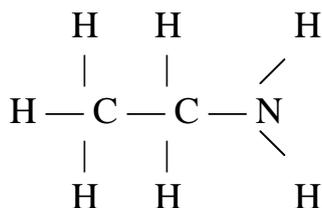
Специфика углеводородов в сравнении с водородными соединениями других элементов заключается в особых свойствах атома углерода. Находясь в четвертой группе второго периода периодической системы, углерод при образовании химических связей не имеет на валентной оболочке ни электронных пар, ни вакантных орбиталей; это обстоятельство обуславливает высокую химическую устойчивость соединений. Кроме атомов углерода и водорода в состав органических соединений входят и другие атомы периодической системы – O, S, N, P, атомы галогенов и другие. Производные углеводородов, в которых один или несколько атомов водорода замещены на другие атомы или группы атомов (функциональные группы), называют функциональными производными.

2. Теория химического строения А. М. Бутлерова

Теория химического строения А. М. Бутлерова (1861) явилась фундаментом, на котором строилась теоретическая органическая химия. Основные ее положения в современной формулировке сводятся к следующему:

1) Атомы в молекулах соединены друг с другом в определенной последовательности в соответствии с их валентностью. Углерод во всех органических соединениях четырехвалентен.

Химические формулы, отражающие порядок соединения атомов, называют структурными:



Структурные формулы могут быть изображены и в сокращенном виде, например, $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$ или $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$.

2) Свойства веществ зависят не только от того, атомы каких элементов и в каком количестве входят в состав молекул, но и от последовательности соединения атомов в молекулах, т.е. от химического строения молекул.

3) Атомы или группы атомов, образующие молекулу, взаимно влияют друг на друга.

4) Строение молекул может быть установлено на основе изучения их химических свойств.

3. Изомерия органических веществ

Явление изомерии – наглядная иллюстрация второго положения теории А. М. Бутлерова.

Изомеры – вещества, имеющие одинаковый качественный и количественный состав, но различающиеся по строению, и, вследствие этого, по физическим и химическим свойствам.

Различают структурную и пространственную изомерию.

Структурная изомерия связана с различным порядком соединения атомов в молекулах. Разновидности структурной изомерии:

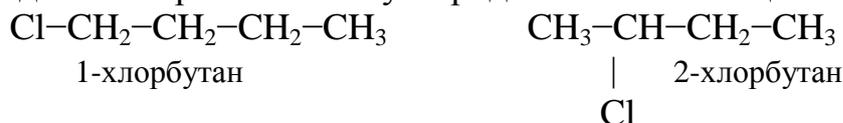
1) изомерия углеродного скелета

Этот тип изомерии обусловлен возможностью построения различных углеродных скелетов из n углеродных атомов, если n больше или равно четырем. Например, молекулярной формуле C_4H_{10} соответствуют два вещества – бутан и 2-метилпропан (изобутан):



2) изомерия положения

Атомы или группы атомов (заместители), не входящие в состав скелета, могут быть соединены с различными углеродными атомами цепи:



К такому типу изомерии можно отнести изомерию, обусловленную различным положением кратных связей:



3) межклассовая изомерия

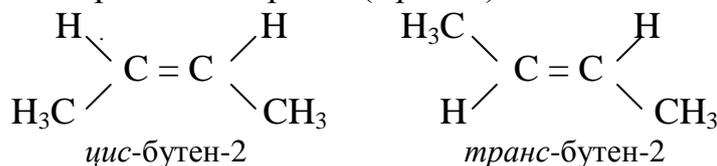
Изомерами могут быть соединения, содержащие различные функциональные группы и относящиеся к различным классам органических соединений, например:



Пространственная изомерия обусловлена различным расположением в пространстве атомов и групп атомов в молекулах с одинаковой последовательностью соединения атомов. Разновидности пространственной изомерии:

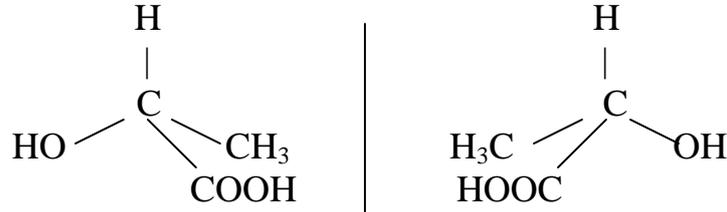
1) геометрическая изомерия

Этот вид изомерии характерен для соединений, содержащих двойную связь или цикл. В таких молекулах часто можно провести условную плоскость таким образом, что заместители у различных атомов углерода могут оказаться по одну сторону (*цис*-) или по разные стороны (*транс*-) от этой плоскости:



2) оптическая изомерия

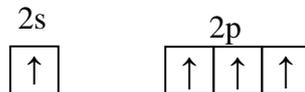
Оптическими изомерами называют молекулы, зеркальные изображения которых не совместимы друг с другом. Таким свойством обладают молекулы, имеющие асимметрический центр – атом углерода, связанный с четырьмя различными заместителями. Например, в виде двух оптических изомеров существует молекула молочной кислоты $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-COOH}$:



4. Особенности углерод-углеродных связей

Одной из причин многообразия органических веществ является способность атома углерода к образованию различных типов углерод-углеродных связей.

Электронная конфигурация углерода $1s^2 2s^2 2p^2$, т. е. атом углерода имеет два неспаренных р-электрона, которые могут принимать участие в образовании двух ковалентных связей. Однако известно, что углерод, как правило, образует четыре ковалентные связи. Это объясняется тем, что при образовании ковалентных связей один из 2s-электронов переходит на свободную р-орбиталь, в результате чего появляются четыре неспаренных электрона, которые могут образовать четыре ковалентные связи с другими атомами. Но при этом одна из них будет образована за счет сферического s-электронного облака, а три – за счет р-облаков, имеющих форму гантели.



Экспериментально установлено, что в молекулах предельных углеводородов все связи атомов углерода равноценны. Это можно объяснить с привлечением представлений о гибридизации электронных облаков. Согласно теории гибридизации (Л. Полинг, 1931), в образовании химической связи могут принимать участие гибридные (комбинированные) электронные облака, форма которых отличается от форм исходных облаков.

sp^3 -гибридизация. В этом случае гибридные облака формируются за счет одного s- и трех р-облаков. Доля сферической s-орбитали в общей электронной плотности невелика, поэтому четыре гибридных облака имеют форму немного несимметричной восьмерки. Электронные облака одноименно (отрицательно) заряжены и стремятся максимально удалиться друг от друга, что достигается при их ориентации в пространстве в направлении от центра к вершинам тетраэдра (рис. 1). Углы между осями гибридных электронных облаков составляют $109^\circ 28'$. Подобным расположением химических связей

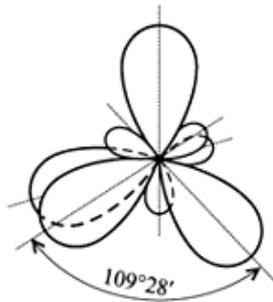


Рис.1. sp^3 -гибридизованные орбитали атомов углерода обусловлена зигзагообразная форма углеродных цепей предельных углеводородов и тетраэдрическое строение простейшего алкана – метана.

sp^2 -гибридизация. Этот тип гибридизации орбиталей реализуется при комбинации одной s- и двух p-орбиталей. Образующиеся три sp^2 -орбитали лежат в одной плоскости и образуют углы 120° (рис. 2). Доля s-орбитали в гибридной орбитали увеличивается, поэтому sp^2 -орбиталь представляет собой восьмерку, одна из долей которой короче и толще, чем в sp^3 -орбитали; атомный объем уменьшается. Облако одного из p-электронов, не участвующего в гибридизации, имеет форму симметричной относительно ядра восьмерки и располагается перпендикулярно плоскости, в которой находятся гибридные орбитали. При взаимодействии sp^2 -углеродных атомов расширяются возможности перекрывания их орбиталей: наряду с перекрыванием по линии, соединяющей ядра атомов (образование σ -связи) возможно боковое перекрывание негибридных орбиталей (образование π -связи). Такая связь называется двойной связью и представляет собой комбинацию σ - и π -связей (рис. 3). Поскольку объем sp^2 -углеродного атома меньше объема sp^3 -гибридного углерода, соответственно и длина двойной связи будет меньше, чем длина одинарной.

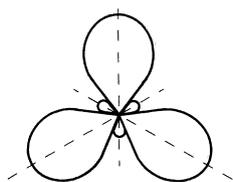


Рис.2. sp^2 -гибридизованные орбитали

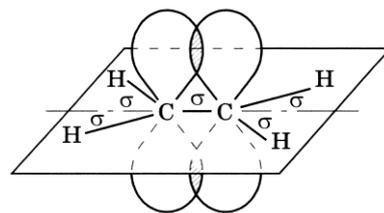


Рис. 3. Пространственное расположение орбиталей в молекуле этилена

sp -гибридизация. В гибридизации участвуют лишь две орбитали атома углерода (s- и p-). Форма гибридной орбитали еще более приближается к шарообразной, атомный объем становится еще меньше. Две гибридные орбитали, стремясь максимально удалиться друг от друга, образуют с другими атомами связи, ориентированные под углом 180° . Две другие p-орбитали атома углерода не участвуют в гибридизации и при боковом перекрывании с подобными орбиталями другого sp -гибридного углерода образуют π -связи, расположенные во взаимно перпендикулярных плоскостях (рис. 4).

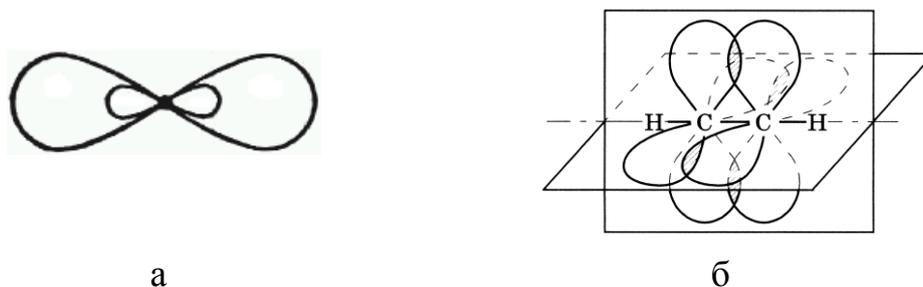


Рис. 4. sp -гибридизованные орбитали (а) и пространственное расположение орбиталей в молекуле ацетилена (б)

Возникающая при этом химическая связь носит название тройной связи – это комбинация одной σ - и двух π -связей. Атомный объем sp -гибридного углерода меньше, чем sp^2 -гибридного, поэтому тройная связь должна быть короче двойной, а ее энергия – больше. Данные о различных типах углерод-углеродных связей приведены в табл. 1.2.

Таблица 1.2. Сравнительная характеристика углерод-углеродных связей

Тип связи	Тип гибридизации	Длина связи, нм	Угол между гибридными орбиталями	Энергия связи, кДж/моль	Форма молекулы
$\begin{array}{c} & \\ -C- & \\ & \\ C- & \\ & \end{array}$	sp^3	0,154	$109^\circ 28'$	350	тетраэдрическая
$>C=C<$	sp^2	0,134	120°	605	плоская
$-C\equiv C-$	sp	0,120	180°	825	линейная

Длина связи – среднее расстояние между ядрами атомов.

Энергия связи – энергия, которую необходимо затратить для разрыва химической связи.

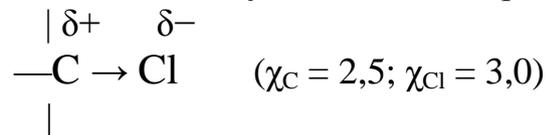
Простой расчет показывает, что на долю π -связи в двойной связи приходится $(605 - 350) = 255$ кДж/моль, что свидетельствует о том, что боковое перекрывание орбиталей менее эффективно, чем линейное. На долю каждой из π -связей в тройной связи приходится еще меньше $[(825 - 350) : 2] = 237,5$ кДж/моль. Из этого можно сделать вывод, что π -связи в молекуле наиболее слабые, следовательно, в первую очередь будут подвергаться разрушению в химических превращениях.

5. Электронные эффекты в органических молекулах

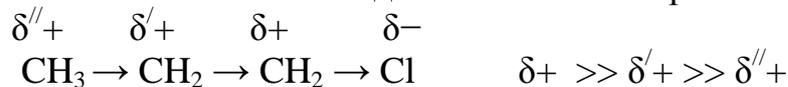
Все атомы, составляющие органическую молекулу, находятся во взаимосвязи и испытывают взаимное влияние. Это влияние передается в основном через систему ковалентных связей с помощью электронных эффектов.

Электронный эффект – смещение электронной плотности в молекуле под влиянием отдельных атомов или групп атомов.

Смещение электронов, приводящее к поляризации связи, определяется разностью электроотрицательностей атомов, образующих химическую связь. Атомы, связанные полярной связью, несут частичные заряды:



Смещение электронной плотности по цепи σ -связей называется **индуктивным эффектом** и обозначается **I**. Индуктивный эффект передается по цепи с затуханием, что объясняется малой подвижностью электронов σ -связи:

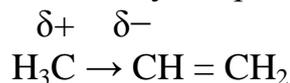


В зависимости от того, удаляется ли электронная плотность от рассматриваемого атома углерода или приближается к нему, индуктивный эффект называют отрицательным ($-I$) или положительным ($+I$).

Электроноакцепторные заместители, смещающие электронную плотность σ -связи от атома углерода к себе, проявляют отрицательный индуктивный эффект ($-I$): галогены, NH_2 , OH , $>\text{C}=\text{O}$, COOH и др.

Электронодонорные заместители, смещающие электронную плотность к атому углерода от себя, проявляют положительный индуктивный эффект ($+I$): атомы металлов, углеводородные радикалы.

Индуктивный эффект проявляется и в случае, когда связанные между собой атомы углерода различаются по типу гибридизации:



Мезомерным эффектом, или **эффектом сопряжения**, называется перераспределение электронной плотности, происходящее с участием негибридных p -орбиталей. Мезомерный эффект (**M**) осуществляется как через систему π -связей (например, в бутадиене-1,3), так и через участие гетероатомов с неподеленными электронными парами (O, N, S):



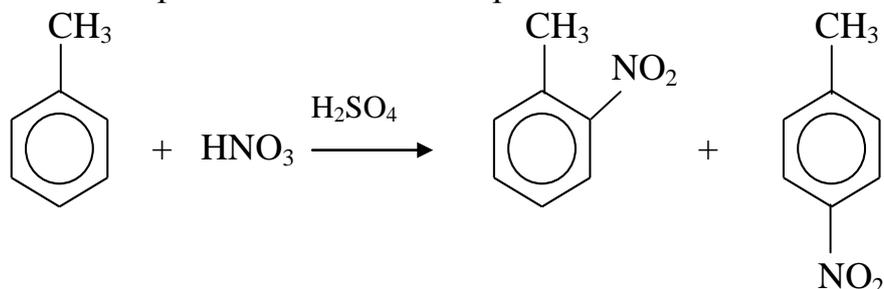
Мезомерный эффект, как и индуктивный, может быть как отрицательным, так и положительным. Благодаря большей подвижности электронов π -связи **M**-эффект практически не ослабевает при передаче по сопряженной цепи. По этой причине $|\text{M}| > |\text{I}|$.

6. Особенности органических реакций

Реакции органических соединений в принципе подчиняются тем же законам, что и реакции неорганических веществ, хотя и имеют некоторые специфические особенности.

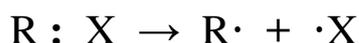
В неорганических реакциях обычно участвуют ионы; реакции протекают быстро ($10^{-10} - 10^{-7}$ с) при достаточно низких температурах. В реакциях органических соединений участвуют молекулы, при этом разрываются одни малополярные ковалентные связи и образуются другие. **Органические реакции протекают медленнее ионных**, часто для их осуществления необходимы повышенные температуры, давление, катализаторы.

Органические реакции редко приводят к высокому выходу продукта. Наличие в молекуле нескольких идентичных или близких по энергии связей приводит к тому, что реакции происходят одновременно по нескольким направлениям. Это обстоятельство определяет способ записи органических реакций: как правило, используют не химические уравнения, а схемы реакций, в которых обычно не приводятся стехиометрические отношения:



Любая химическая реакция сопровождается разрывом одних связей между атомами и образованием других. Разрыв ковалентных связей может осуществляться следующими способами:

а) **гомолитический разрыв** – при этом пара электронов делится таким образом, что каждая из образующихся частиц получает по одному электрону:

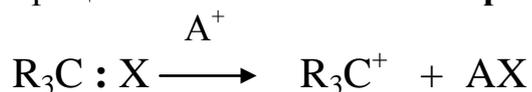


Нейтральный атом или частица с неспаренным электроном называется **свободным радикалом**, а реакции с их участием – **радикальными**.

б) **гетеролитический разрыв** – при этом оба электрона связи остаются с одной из ранее связанных частиц:



частица R_3C : заряжена отрицательно и называется **карбанионом**.



в этом случае образуется **карбокатион**.

Реакции, идущие с гетеролитическим разрывом ковалентных связей, относятся к **ионным реакциям**.

Разрыв химической связи происходит при нагревании, облучении, а чаще при действии на молекулу вещества активной частицы – реагента. Активная частица может быть ионом, нейтральной молекулой или радикалом.

Если реагент – отрицательный ион (OH^- , Cl^-) или нейтральная молекула с неподеленной электронной парой ($:\text{NH}_3$, $\text{H}_2\text{O}:$), то его называют **нуклеофильным**, т.е. обладающим сродством к ядру. Реакции с участием таких реагентов называют **нуклеофильными**.

Если реагент – положительный ион (H^+ , Cl^+ , NO_2^+ , H_3C^+), готовый принять неподеленную пару электронов для образования новой связи, то его называют **электрофильным**, а реакции с участием таких реагентов – **электрофильными**.

7. Классификация органических веществ

Основными структурными признаками, положенными в основу классификации органических соединений, являются углеродный скелет и функциональная группа.

Классификация по типу углеродного скелета

В зависимости от строения углеродного скелета органические соединения разделяют на **ациклические** – соединения с открытой (незамкнутой) углеродной цепью и **циклические**.

Ациклические соединения могут быть как насыщенными (алканы), так и ненасыщенными (алкены, алкины).

Циклические соединения – соединения с замкнутой цепью – в зависимости от природы атомов, составляющих цикл, делят на **карбоциклические** и **гетероциклические**. Карбоциклические соединения содержат в цикле только атомы углерода и делятся на две существенно различающиеся по химическим свойствам группы: **алифатические циклические** (сокращенно алициклические) и **ароматические**. Гетероциклические соединения содержат в цикле, кроме атомов углерода, один или несколько атомов других элементов – гетероатомов.

Классификация по типу функциональной группы

В большинстве органических соединений, кроме атомов углерода и водорода, содержатся атомы других элементов (не входящие в скелет). Эти атомы или их группировки, во многом определяющие физические и химические свойства органических соединений, называют **функциональными группами**.

Функциональная группа оказывается окончательным признаком, по которому соединения относятся к тому или иному классу. Важнейшие группы приведены в табл. 1.1.

Соединения, которые содержат несколько функциональных групп, называют полифункциональными.

Соединения, имеющие одинаковые функциональные группы, но различающиеся числом атомов углерода, обладают похожими физическими и химическими свойствами. Такие соединения называются **гомологами**. Совокупность всех гомологов образует гомологический ряд.

Таблица 1.1. Важнейшие функциональные группы

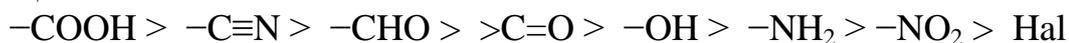
Функциональная группа	Класс соединения
-----------------------	------------------

Обозначение	Название	
-F, -Cl, -Br, -I	галоген	галогенопроизводные
-OH	гидроксил	спирты, фенолы
>C=O	карбонил	альдегиды, кетоны
-COOH	карбоксил	карбоновые кислоты
-NH ₂ , >NH, >N-	аминогруппа	амины
-NO ₂	нитрогруппа	нитросоединения
-SO ₃ H	сульфогруппа	сульфо кислоты

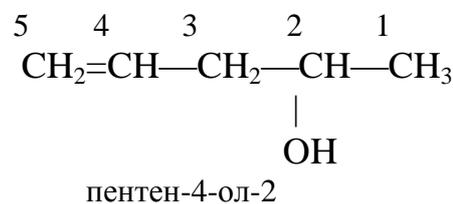
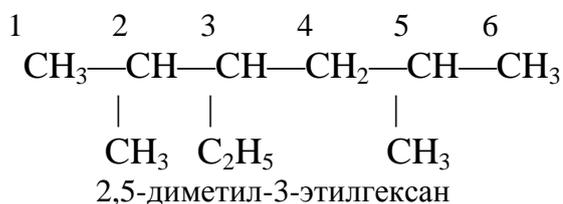
1.4. Номенклатура органических соединений

Современная номенклатура (система присвоения названий) должна быть систематической и международной, чтобы специалисты всего мира могли отобразить в названии структуру соединения и, наоборот, по названию однозначно представить структуру. В настоящее время в органической химии используется систематическая номенклатура ИЮПАК (IUPAC – Международный союз теоретической и прикладной химии).

В основу названия соединения по этой номенклатуре положена углеродная цепь молекулы, содержащая максимальное число функциональных групп и кратных связей. Начало нумерации цепи определяет наиболее старшая функциональная группа. Порядок старшинства основных функциональных групп следующий:



Основу названия соединения составляет корень слова, обозначающий предельный углеводород с тем же числом атомов, что и главная цепь; затем следует суффикс, характеризующий степень ненасыщенности углеродной цепи (-ан, -ен, -ин), а после суффикса арабскими цифрами указывается положение кратной связи. Далее в суффикс выносятся название самой старшей функциональной группы в молекуле с указанием ее положения цифрой. Прочие заместители обозначаются с помощью приставок. При этом они перечисляются не в порядке старшинства, а по алфавиту. Положение заместителя указывается цифрой перед приставкой. Например:



Алифатические углеводороды

Углеводороды – это соединения, молекулы которых содержат только атомы углерода и водорода. Углеводороды можно рассматривать как фундамент органической химии.

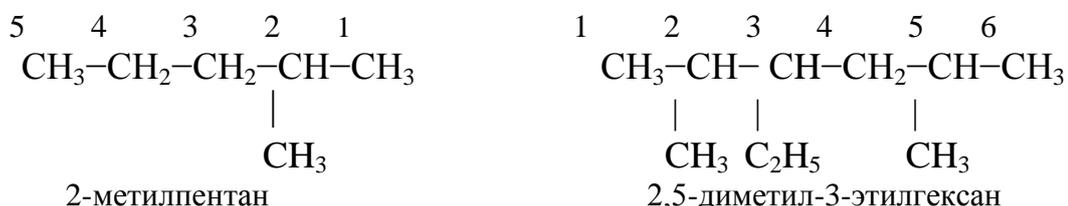
1. Предельные углеводороды (алканы)

Предельными углеводородами называют соединения, состоящие из атомов углерода и водорода, соединенных между собой только σ -связями, и не содержащие циклов. Общая формула алканов C_nH_{2n+2} , где n – число атомов углерода. Для таких соединений характерно тетраэдрическое состояние атома углерода (sp^3 -гибридное состояние).

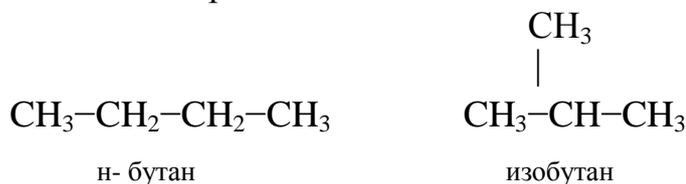
1.1. Номенклатура и изомерия алканов

Первые четыре члена гомологического ряда предельных углеводородов имеют тривиальные названия: метан (CH_4), этан (C_2H_6), пропан (C_3H_8), бутан (C_4H_{10}). За основу названий следующих гомологов берутся греческие числительные, соответствующие числу атомов углерода, и окончание *-ан*: пентан (C_5H_{12}), гексан (C_6H_{14}) и т. д.

Номенклатура разветвленных алканов связана с выбором наиболее длинной главной углеродной цепи. Нумерацию атомов углерода проводят таким образом, чтобы сумма локантов (номеров углеродных атомов) в названии была наименьшей. Алкильные группы рассматриваются как заместители.



Единственным видом изомерии в ряду алканов является изомерия углеродного скелета. Возможность существования соединений с разветвленной цепью – изомеров нормальных углеводородов возникает, начиная с бутана C_4H_{10} ($n=4$). У бутана два изомера:

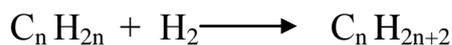


С увеличением числа углеродных атомов n число изомеров возрастает. У октана C_8H_{18} ($n=8$) 18 изомеров, у декана $C_{10}H_{22}$ ($n=10$) – 75.

1.2. Методы получения алканов.

Алканы, как правило, получают разделением природных смесей углеводородов. Лабораторных способов получения немного:

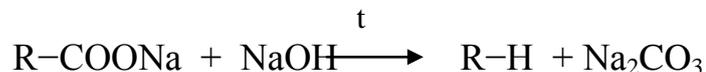
1. Гидрирование алкенов



2. Реакция Вюрца (взаимодействие галогеналканов с активными металлами)



3. Реакция Дюма (термическое декарбоксилирование солей органических кислот)

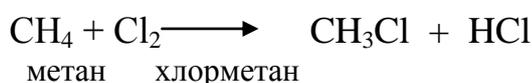


1.3. Химические свойства алканов

Предельные углеводороды при обычных условиях химически инертны. Это объясняется большой прочностью неполярных и малополярных σ -связей С–С и С–Н. Алканы не вступают в реакции присоединения, при умеренных температурах не взаимодействуют с сильными окислителями. При сравнительно низких температурах протекает лишь небольшое число реакций замещения, при которых происходит замена атомов водорода на другие атомы и группы.

1.3.1. Реакция галогенирования

Смесь простого алкана (метана, этана, пропана) и хлора может существовать без следов взаимодействия при комнатной температуре в темноте. Однако облучение такой смеси ультрафиолетовым светом или нагревание до 300° приводит к бурной экзотермической реакции с образованием галогенозамещенных углеводородов (галогеналканов) по уравнению:



Реакция протекает по свободнорадикальному механизму, который включает следующие стадии:

1. **Инициирование.** Процесс начинается с поглощения молекулярным хлором кванта УФ-света и распада на два радикала:



2. **Рост цепи.** Образовавшийся атом хлора может оторвать атом водорода от молекулы метана с получением метильного радикала и хлористого водорода:

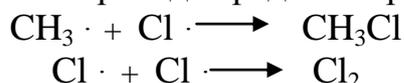


Свободный метильный радикал может дальше оторвать атом хлора от молекулы хлора и образовать хлористый метил и новый атом хлора:

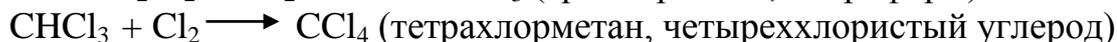
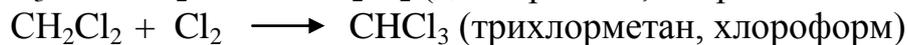


Реакции такого типа называются **цепными**, поскольку один атом хлора может инициировать хлорирование бесконечного числа молекул метана.

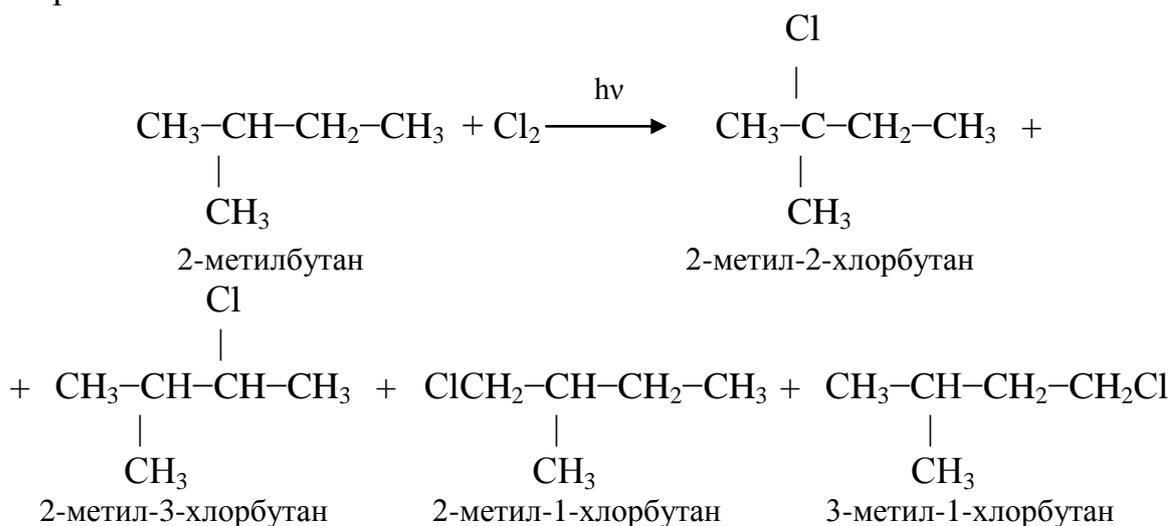
3. **Обрыв цепи.** На практике протекание процесса галогенирования ограничивается обрывом цепи, при которых два радикала реагируют друг с другом:



В этой реакции образуются не только монозамещенные, но и ди-, три- и тетразамещенные производные метана:

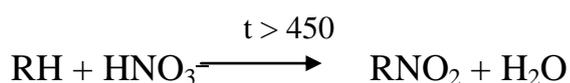


При хлорировании разветвленных алканов следует иметь в виду, что замещение атомов водорода при различных углеродных атомах протекает неодинаково. В первую очередь замещается водород при третичных атомах углерода, затем при вторичных, и в последнюю очередь замещается водород при первичных атомах углерода. В итоге, как правило, получается смесь продуктов галогенирования.

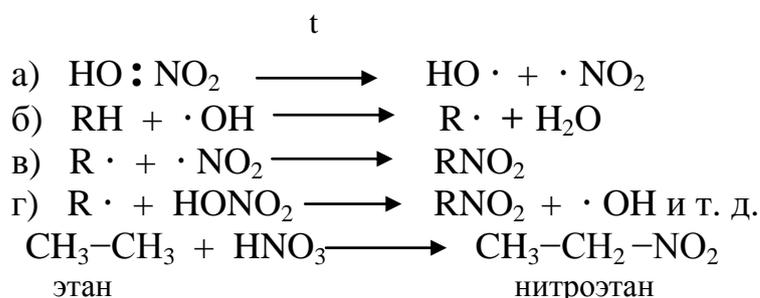


1.3.2. Нитрование алканов (реакция Коновалова)

Протекает по свободнорадикальному механизму в условиях высокой температуры, которая способствует распаду молекул азотной кислоты на активные частицы.



По аналогии с хлорированием процесс нитрования включает следующие стадии:



При нитровании этана и высших алканов образуются только мононитропроизводные.

При высоких температурах протекают реакции с разрывом как С–Н, так и С–С – связей: горение, дегидрирование, крекинг, изомеризация.

1.3.3. Горение алканов

Алканы горят на воздухе с выделением большого количества тепла:



1.3.4. Реакции дегидрирования

При сильном нагревании (выше 1000 °С) разлагаются на простые вещества:

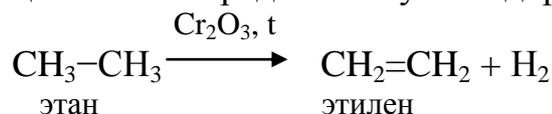


Если метан нагреть до более высокой температуры (1500 °С), то образуется ацетилен:



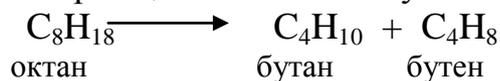
Эта реакция имеет большое практическое значение, так как открывает путь к синтезу многих органических соединений.

Под действием катализаторов и при высокой температуре алканы отщепляют водород и превращаются в непредельные углеводороды:



1.3.4. Крекинг алканов

Пиролиз или крекинг алканов при высоких температурах и давлениях без доступа воздуха приводит к расщеплению молекул:



1.4. Применение алканов

Алканы применяют в качестве топлива в быту и на производстве. Особенно широко используется метан в составе природного газа – это сырье для промышленного получения водорода, ацетилена, сажи, галогенопроизводных. Изомеры углеводородов разветвленного строения используют в производстве каучуков, высококачественных сортов бензина.

2. Этиленовые углеводороды (алкены)

Углеводороды, содержащие в углеродной цепи одну двойную связь, называют *алкенами* или *олефинами*. Общая формула гомологического ряда алкенов $\text{C}_n \text{H}_{2n}$.

2.1. Номенклатура и изомерия алкенов

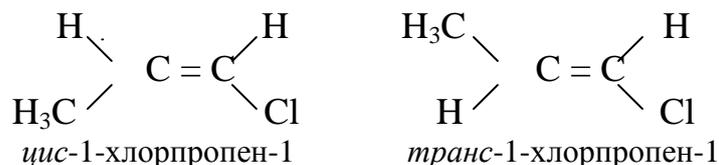
Названия этиленовых углеводородов образуются от названий соответствующих предельных углеводородов заменой окончания *-ан* на *-ен*.

Как и для насыщенных углеводородов, для алкенов характерна изомерия скелета, наряду с ней появляется изомерия положения двойной связи. В этом случае при составлении названия соединения за основу берется название насыщенного углеводорода и указывается наименьший номер атома углерода, при котором находится двойная связь:



В связи с отсутствием вращения вокруг двойной связи в алкенах появляется еще один вид изомерии - *геометрическая изомерия*. Этот вид изомерии характерен для алкенов, в молекулах которых с каждым из углеродных атомов, образующих двойную связь, связаны два разных заместителя.

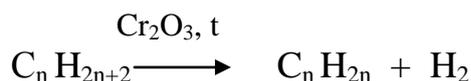
Различают *цис*- и *транс*- изомеры. В *цис*-изомере заместители располагаются по одну сторону плоскости двойной связи. В *транс*-изомере – по разные стороны (*cis* –(лат.) по эту сторону; *trans* – по ту сторону, через):



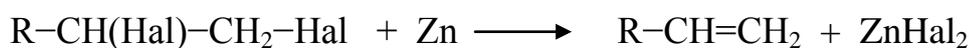
2.2. Способы получения алкенов

В природе алкены встречаются редко. Основные методы получения – синтетические. Как правило, образование двойной связи происходит в результате реакций элиминирования – отщепления атомов или групп от двух соседних атомов углерода в насыщенной углеродной цепи. Отщепление фрагментов типа HX происходит по **правилу Зайцева**: водород отщепляется от атома углерода, связанного с наименьшим количеством атомов водорода. Наиболее распространенными способами получения алкенов являются

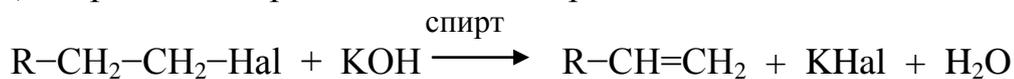
1. Дегидрирование алканов:



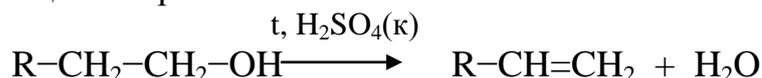
2. Дегалогенирование дигалогенопроизводных:



3. Дегидрогалогенирование галогенопроизводных:

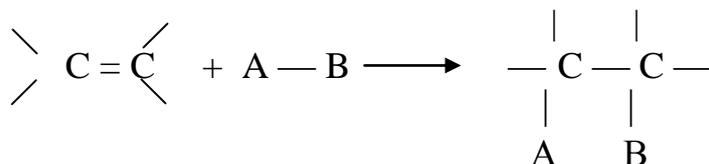


4. Дегидратация спиртов:



2.3. Химические свойства алкенов

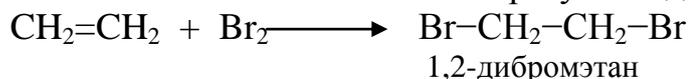
В противоположность алканам алкены – очень реакционноспособные вещества. Химические свойства алкенов связаны прежде всего с реакционной способностью двойной связи. Характерная особенность двойной связи – концентрация электронной плотности над- и под плоскостью расположения σ -связей (рис. 3). Распределение электронной плотности неравномерно, поэтому алкены склонны к реакциям **электрофильного присоединения** по двойной связи с восстановлением термодинамически более выгодной sp^3 -конфигурации углеродных атомов:



Повышенная электронная плотность у атомов углерода при двойной связи притягивает соединения или частицы с дефицитом электронной плотности – **электрофильные частицы**.

2.3.1. Реакция галогенирования

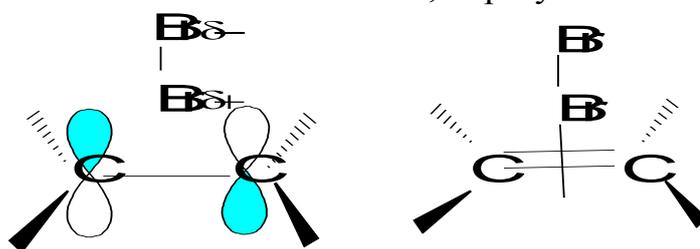
При взаимодействии алкенов с галогенами образуются дигалогеналканы:



В этой реакции роль электрофильной частицы выполняет молекула галогена, поляризованная под воздействием повышенной электронной плотности двойной связи:

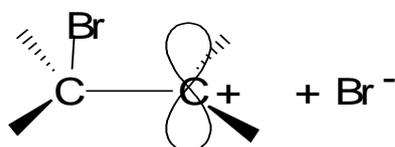


Далее поляризованная молекула брома ориентируется около электронной плотности π -связи положительным полюсом, образуя π -комплекс:



π -комплекс

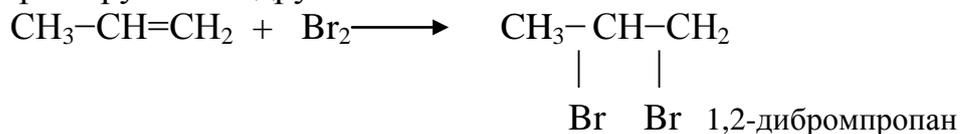
На следующей стадии происходит разрыв связи $\text{Br}-\text{Br}$ и π -комплекс превращается в σ -комплекс – карбокатион:



σ -комплекс

Реакция завершается присоединением аниона брома с получением 1,2-дибромэтана.

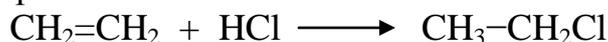
Аналогично бромруются и другие алкены:



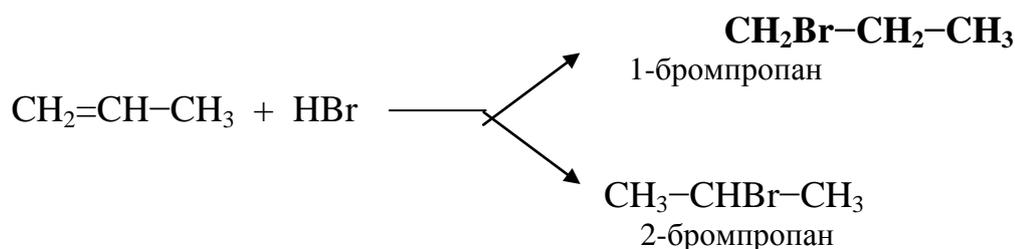
Реакция бромирования алкенов сопровождается обесцвечиванием бромной воды и является качественной на двойную связь.

2.3.2. Реакция гидрогалогенирования

По электрофильному механизму протекает и присоединение по двойной связи галогеноводородов. Так, этилен при взаимодействии с хлороводородом превращается в хлорэтан:



В случае несимметричных алкенов реакция гидрогалогенирования может протекать по двум направлениям:

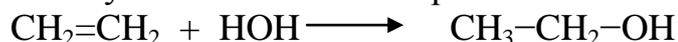


В реакции в значительной степени преобладает один из двух возможных продуктов, а именно 2-бромпропан.

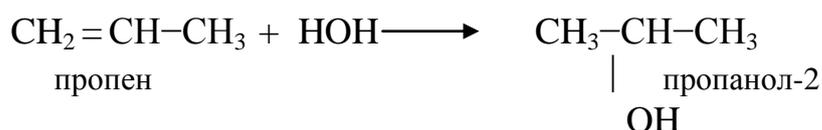
Присоединение по двойной связи происходит по **правилу Марковникова**: водород присоединяется к атому углерода, связанному с наибольшим количеством водородных атомов.

2.3.3. Реакция гидратации (присоединение воды)

Реакция протекает в присутствии катализатора – серной кислоты. При этом в результате реакции из алкенов получают спирты. Например, из этилена реакцией гидратации получают этиловый спирт:

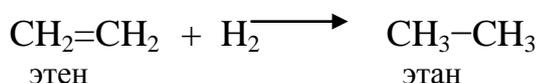


В случае несимметричных алкенов гидратация протекает по правилу Марковникова



2.3.4. Реакция гидрирования

Реакция присоединения водорода по двойной связи протекает в присутствии катализатора (Ni, Pd, Pt) с образованием насыщенных соединений:



2.3.5. Реакция полимеризации

Разновидностью реакций присоединения являются и реакции полимеризации:

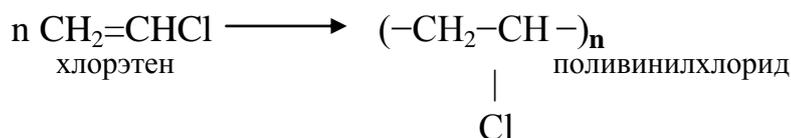


Полимеризацией называется процесс, при котором небольшие молекулы реагируют друг с другом с образованием высокомолекулярного соединения. Число n называют степенью полимеризации.

Полимеризацией тетрафторэтилена получают тефлон :

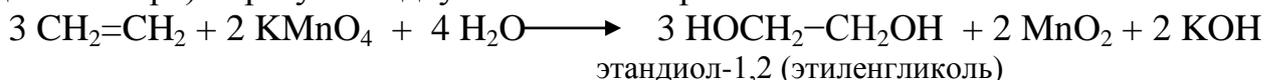


Поливинилхлорид получают полимеризацией хлорэтена (хлористого винила):



2.3.6. Реакции окисления алкенов

Реакции окисления также затрагивают в первую очередь двойную связь. При мягком окислении алкенов водным раствором перманганата калия (реакция Вагнера) образуются двухатомные спирты:



В результате реакции фиолетовый раствор перманганата калия обесцвечивается; эта реакция, как и реакция обесцвечивания бромной воды, является качественной на двойную связь.

Как и все другие углеводороды, алкены горят:



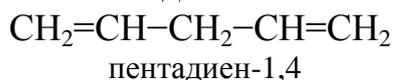
2.4. Применение алкенов

Низшие алкены – важные исходные вещества для промышленного органического синтеза. Из них получают полимеры, присадки к моторному топливу, растворители и другие продукты.

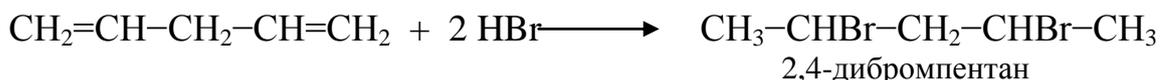
3. Диены

Углеводороды, содержащие две двойные связи, называются *диенами*. Они имеют общую формулу $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ и классифицируются по принципу взаимного расположения двойных связей:

1. Соединения с *изолированными* двойными связями, например



В этих соединениях двойные связи находятся достаточно далеко друг от друга и не оказывают взаимного влияния. Свойства диенов с изолированными двойными связями аналогичны свойствам алкенов:



2. Соединения с *кумулированными* двойными связями (1,2-диены). Такие соединения называют алленами. Простейший представитель алленов – пропандиен-1,2: $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$. Аллены менее стабильны, чем другие представители диенов. Для них также характерны реакции присоединения по двойной связи.

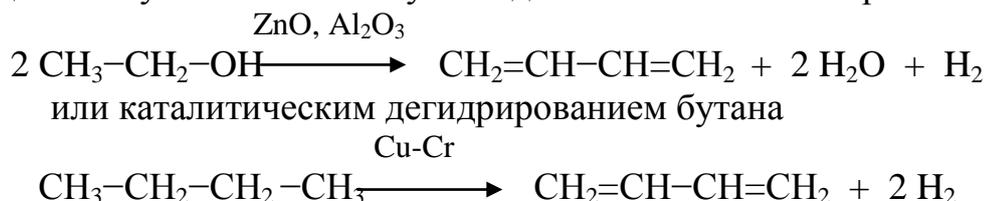
3. Соединения с *сопряженными* двойными связями (1,3-диены), в которых двойные связи разделены одной простой. Представители этой группы:



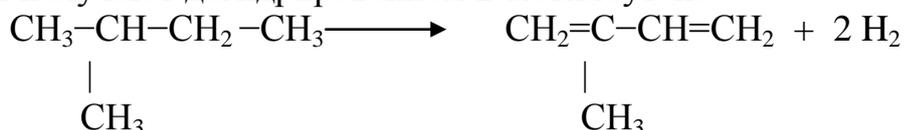
3.1. Электронное строение сопряженных диенов

Атомы углерода, образующие двойные связи, находятся в sp^2 -гибридном состоянии и, следовательно, имеют по одной негибридной p-орбитали, которые в 1,3-диенах перекрываются не только у первого и второго, третьего и четвертого углеродных атомов, но вследствие пространственного расположения также у второго и третьего углеродных атомов, образуя общее для всех углеродных

Бутадиен получают по способу Лебедева из этилового спирта:



Изопрен получают дегидрированием 2-метилбутана:



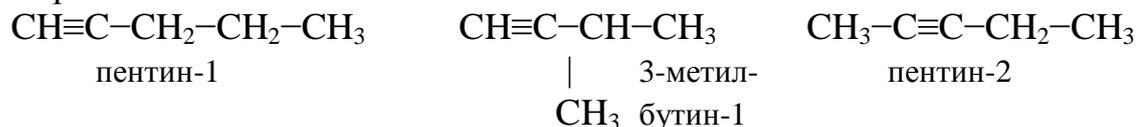
4. Углеводороды с одной тройной связью (алкины)

Алкины – углеводороды, содержащие кроме σ -связей две π -связи (тройную связь) у одной пары углеродных атомов. Первый представитель этого класса веществ – ацетилен $\text{HC}\equiv\text{CH}$, в связи с чем алкины также называют ацетиленовыми углеводородами. Общая формула гомологического ряда алкинов $\text{C}_n \text{H}_{2n-2}$ (изомерны алкадиенам).

4.1. Номенклатура и изомерия алкинов

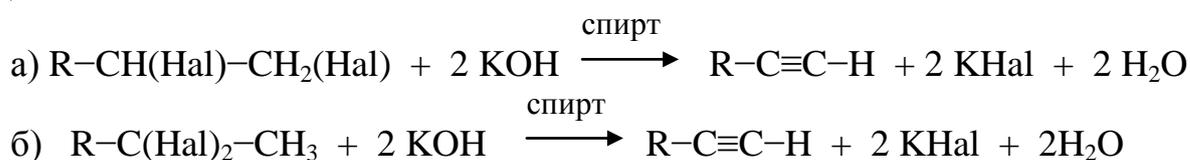
Названия ацетиленовых углеводородов образуются от названий соответствующих предельных углеводородов заменой окончания **-ан** на **-ин**.

Для алкинов характерны изомерия углеродного скелета и изомерия положения тройной связи:

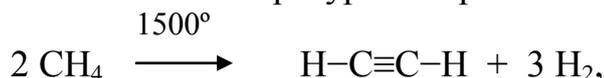


4.2. Методы получения алкинов

Общий способ получения алкинов – отщепление двух молекул галогеноводорода от дигалогеналканов, которые содержат два атома галогена либо у соседних (а), либо у одного атома углерода (б), под действием спиртового раствора щелочи:



Ацетилен получают высокотемпературным крекингом метана



а также гидролизом карбида кальция, образующегося при высоких температурах из оксида кальция и углерода:

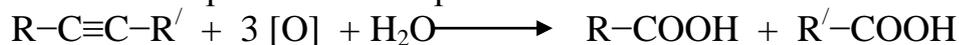


4.3. Химические свойства алкинов

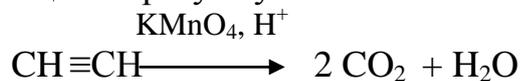
Типичными реакциями для алкинов являются реакции электрофильного присоединения. Отличие алкинов от алкенов заключается в том, что реакции

б) взаимодействие с окислителями:

Алкины легко окисляются различными окислителями, в частности, перманганатом калия; раствор KMnO_4 обесцвечивается, что служит указанием на наличие тройной связи. При окислении алкинов обычно происходит расщепление тройной связи с образованием карбоновых кислот:



Ацетилен в этой реакции образует углекислый газ и воду:



4.4. Применение ацетилена

Ацетилен используют в качестве горючего при газовой сварке и резке металлов, в синтезе растворителей, полимеров, лекарств и других веществ.

Ароматические углеводороды

1. Понятие ароматичности. Правило Хюккеля

Ароматические углеводороды (арены) – вещества, молекулы которых представляют собой плоские циклы с особым характером связи.

Наиболее распространены ароматические соединения, содержащие в цикле шесть углеродных атомов; родоначальником этого ряда является бензол C_6H_6 . Рентгеноструктурный анализ показывает, что молекула бензола плоская, а длина $C—C$ связей составляет 0,139 нм. Из этого следует, что все шесть атомов углерода в бензоле находятся в sp^2 -гибридном состоянии, каждый атом углерода образует σ -связи с двумя другими атомами углерода и одним атомом водорода, лежащими в одной плоскости, валентные углы составляют 120° . Таким образом, σ -скелет молекулы бензола представляет собой правильный шестиугольник. При этом каждый атом углерода имеет негибридную p -орбиталь, расположенную перпендикулярно плоскому скелету молекулы; все шесть негибридных p -электронов взаимодействуют между собой,

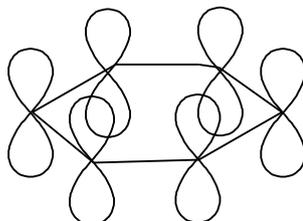
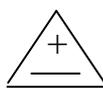


Рис. 6. Перекрывание орбиталей (сопряжение) в молекуле бензола образуя π -связи, не локализованные в пары, а объединенные в единое π -электронное облако. Таким образом, в молекуле бензола осуществляется круговое сопряжение (рис. 6). Графически строение бензола можно передать следующей формулой:



Круговое сопряжение дает выигрыш в энергии в 154 кДж/моль – эта величина составляет **энергию сопряжения** – количество энергии, которое нужно затратить, чтобы разрушить ароматическую систему бензола.

Для образования устойчивой ароматической системы необходимо, чтобы p -электроны формально группировались в 3, 5, 7 и т. д. двойных связей; математически это выражается **правилом Хюккеля**: повышенной термодинамической стабильностью обладают циклические соединения, имеющие плоское строение и содержащие в замкнутой системе сопряжения $(4n + 2)$ электронов, где n – натуральный ряд чисел. Например, все приведенные ниже структуры



циклопропенил-



циклопента-

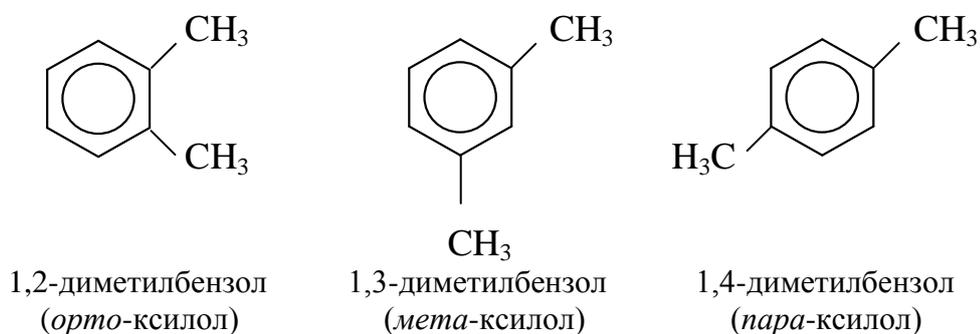


пиррол

являются ароматическими.

2. Номенклатура и изомерия производных бензола

Структурная изомерия в ряду бензола связана с взаимным расположением заместителей в кольце. Если в бензольном ядре содержится только один заместитель, то такое соединение не имеет ароматических изомеров, так как все атомы углерода в бензоле равноценны. Если с ядром связаны два заместителя, то они могут находиться в трех разных положениях относительно друг друга. Положение заместителей указывают цифрами или традиционно обозначают словами: орто (*o*-), мета (*m*-) и пара (*p*-). Для соединений ряда бензола широко применяются и тривиальные названия:

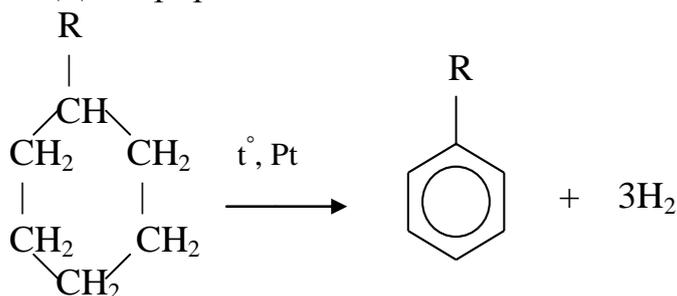


3. Методы получения аренов

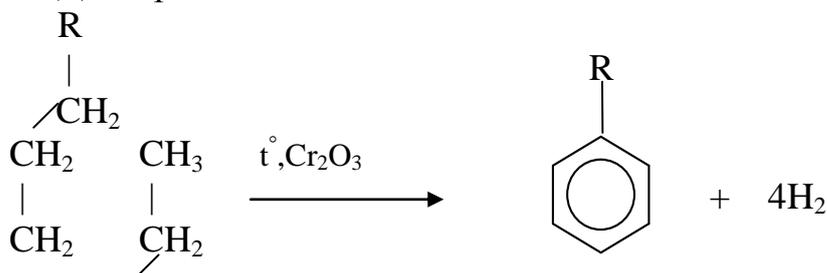
В промышленности бензол и его гомологи получают при разделении природных смесей углеводородов, а также фракционированием коксового газа и каменноугольной смолы.

Синтетические методы:

1. Дегидрирование циклогексана и его гомологов:

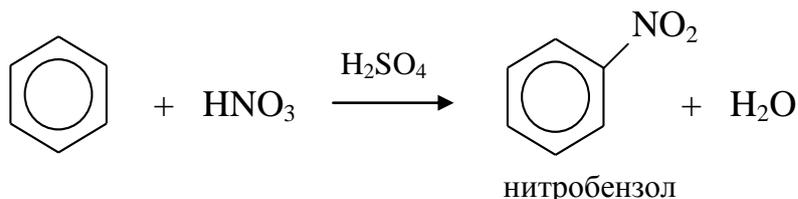


2. Дегидроциклизация алканов:

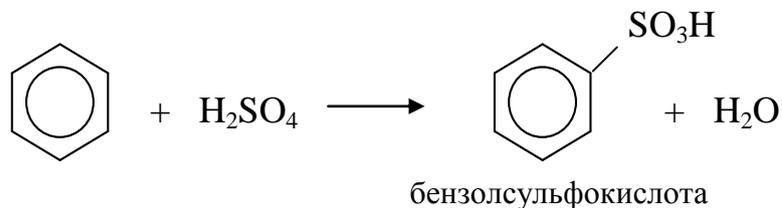


бромбензол

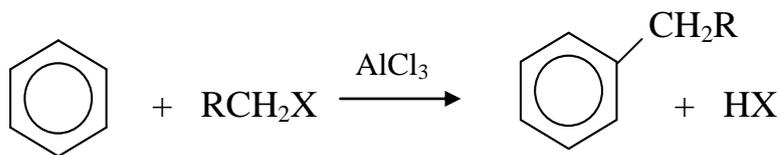
б) нитрование



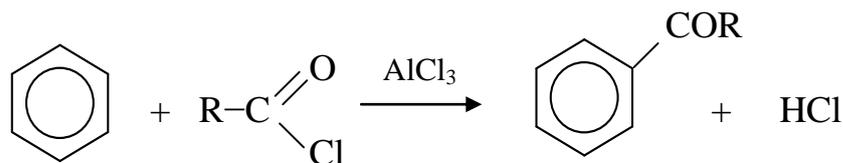
в) сульфирование



г) алкилирование



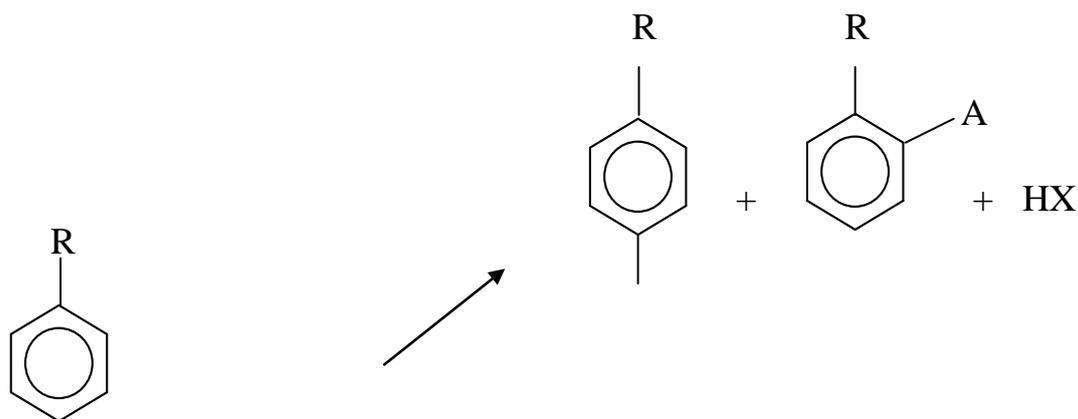
д) ацилирование



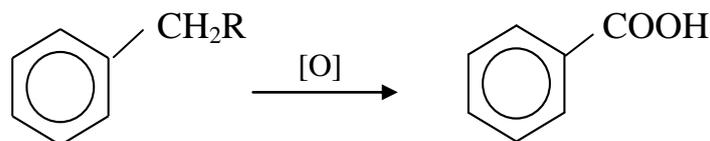
В бензоле реакционная способность всех шести атомов углерода одинакова. Если же в бензольном кольце находится заместитель, он вызывает перераспределение электронной плотности и определяет место вступления второго заместителя, т.е. обладает ориентирующим действием. Заместители в бензольном кольце делятся на два типа:

а) **ориентанты I рода – электронодонорные** – увеличивают электронную плотность в ядре, способствуя протеканию реакции – NH₂, OH, Cl, Br, алкил – направляют новый заместитель в орто- или пара- положение;

б) **ориентанты II рода – электроноакцепторные** – оттягивающие электронную плотность ядра: NO₂, SO₃H, COOH и др. – направляют заместитель в мета-положение:



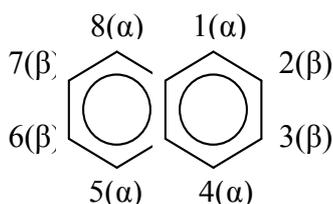
При действии окислителей на гомологи бензола происходит разрушение боковой цепи. Какой бы сложной не была цепь заместителя, она разрушается, за исключением α -углеродного атома, который окисляется в карбоксильную группу:



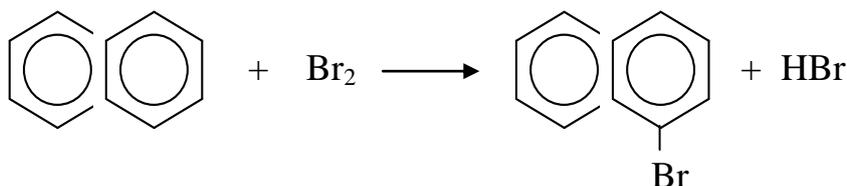
бензойная кислота

5. Полициклические арены. Нафталин

Примером конденсированных многоядерных ароматических соединений может служить нафталин

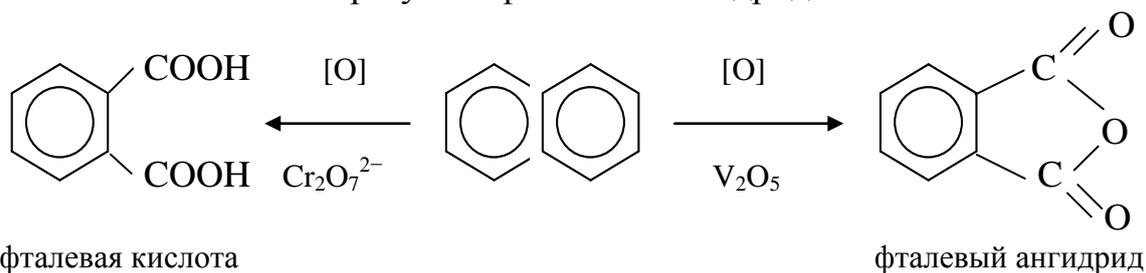


Энергия сопряжения у нафталина меньше, чем у бензола, и химически он более активен. Распределение электронной плотности в молекуле нафталина неравномерно; длина β - β связей больше, чем остальных. Электрофильное замещение в нафталине протекает в α -положение:



Реакция сульфирования нафталина в зависимости от условий приводит к различным продуктам: при 50°C образуется α -нафталинсульфокислота, при температуре свыше 150°C – β -изомер.

Окисление нафталина смесью дихромата калия и концентрированной серной кислоты приводит к образованию фталевой кислоты, тогда как при каталитическом окислении образуется фталевый ангидрид:



фталевая кислота

фталевый ангидрид

