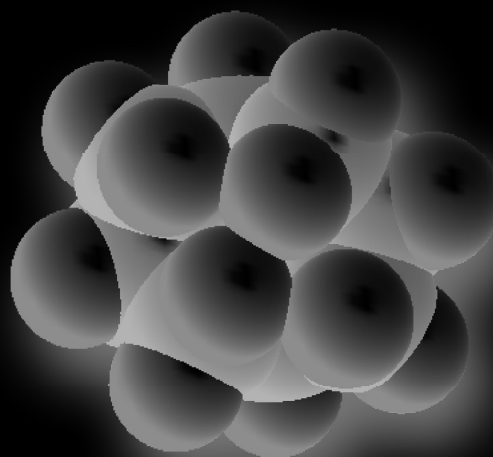
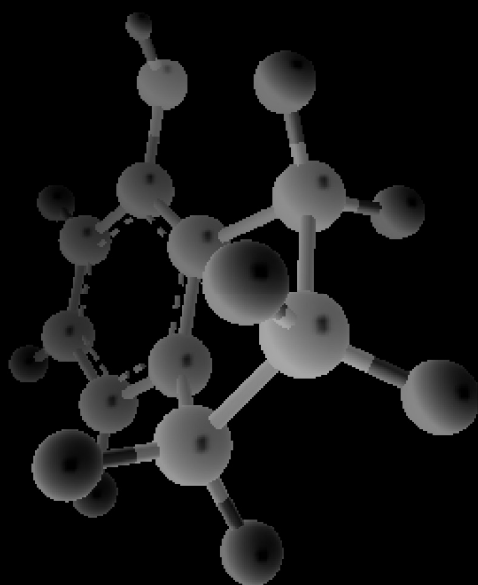


Чирва В.Я.
Толкачева Н.В.
Земляков А.Е.

КУРС ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Часть 1



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ
ТАВРИЧЕСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. В.И. Вернадского

ЧИРВА В.Я.

ТОЛКАЧЕВА Н.В.

ЗЕМЛЯКОВ А.Е.

КУРС ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Часть 1

Симферополь
2005

Печатается по решению редакционно-издательского совета Таврического национального университета им. В.И. Вернадского.

Рекомендовано методической комиссией по химии ТНУ.

Рецензенты: чл.-корр. НАНУ, д.х.н., профессор Хиля В.П., заведующий кафедрой органической химии Киевского национального университета им. Тараса Шевченко, академик АН Республики Молдова, д.х.н., профессор Влад П.Ф., зав. отделом химии терпеноидов Институт химии АН Республики Молдова

Чирва В.Я., Толкачева Н.В., Земляков А.Е. Курс органической химии. Часть 1. Учебник для студентов специальностей 6.070300 – химия и 6.070300 – биохимия. Симферополь: Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, 2005.- 213с., ил.

Настоящий учебник написан сотрудниками кафедры органической химии Таврического национального университета им. В.И. Вернадского на основе материалов, используемых в многолетней работе со студентами химического факультета. Книга максимально приближена к программе курса органической химии по специальностям 6.070300 - химия и 6.070300 - биохимия.

СОДЕРЖАНИЕ

	стр.
<i>Глава 1. Предмет органической химии</i>	1
1.1. Качественное определение элементов в органических молекулах	4
1.2. Количественный анализ органических соединений	5
1.3. Определение молекулярной массы	5
1.4. Способы выделения индивидуальных веществ	6
1.5. Хроматография	6
<i>Глава 2. Теория строения органических соединений</i>	7
<i>Глава 3. Основы теории электронного строения органических молекул</i>	13
3.1. Основы квантово-механической теории строения атома	13
3.2. Основы квантово-механической теории химической связи	16
3.2.1. Основные положения метода валентных связей	16
3.2.2. Метод молекулярных орбиталей	22
3.2.3. Водородная связь, межмолекулярное взаимодействие	26
3.3. Взаимное влияние атомов в молекуле	29
<i>Глава 4. Химические реакции органических соединений</i>	32
4.1. Химические реакции и реагенты	32
4.2. Кислотность и основность	36
<i>Глава 5. Классификация и номенклатура органических соединений</i>	40
5.1. Классификация органических соединений	40
5.2. Ранние номенклатуры органических соединений	41
5.2.1. Тривиальная номенклатура	41
5.2.2. Рациональная номенклатура	42
5.2.3. Женевская и Льежская номенклатуры	42
5.3. Номенклатура ИЮПАК	42
5.3.1. Номенклатура углеводородных радикалов	44
5.3.2. Заместительная номенклатура	45
5.3.3. Радикально-функциональная номенклатура	47
<i>Глава 6. Изомерия</i>	49
6.1. Общие положения	49
6.1.1. Химическая структура, конфигурация, конформация	50
6.1.2. Изображение пространственного строения молекул	51
6.1.3. Стереохимические номенклатуры	52
6.1.4. Классификация видов изомерии	54
6.2. Структурная изомерия	55
6.3. Стереоизомерия	57
6.3.1. Хиральность, энантиомеры	57
6.3.2. Основные причины хиральности молекул	59
6.3.3. Диастереомерия	61
6.3.4. Рацемические смеси и принципы их разделения на энантиомеры	64
6.3.5. Конформационная изомерия	66
6.3.6. Относительность понятий химическая структура, конфигурация и конформация	71
<i>Глава 7. Алканы</i>	73
7.1. Строение и номенклатура алканов	73
7.1.1. Строение метана	73
7.1.2. Номенклатура алканов	73
7.1.3. Изомерия алканов	74
7.2. Физические свойства	75
7.2.1. Спектроскопия алканов	76
7.3. Получение алканов	76
7.3.1. Промышленные способы	77
7.3.2. Лабораторные способы синтеза алканов	78
7.4. Химические свойства алканов	81
7.4.1. Галогенирование	81
7.4.2. Нитрование	85
7.4.3. Сульфирование	86
7.4.4. Каталитическая дегидрогенизация алканов	87
7.4.5. Окисление	87
7.4.6. Каталитическая изомеризация алканов	88
7.5. Крекинг алканов	88
7.6. Ионные реакции	91

7.7. Важнейшие алканы	91
7.8. Метилен	92
7.8.1. Строение метилена	92
7.8.2. Химические свойства	93
<i>Глава 8. Алкены</i>	97
8.1. Строение и номенклатура алкенов	97
8.1.1. Строение этилена	97
8.1.2. Геометрическая изомерия	98
8.1.3. Номенклатура алкенов	99
8.2. Физические свойства	99
8.2.1. Спектроскопия алкенов	100
8.3. Промышленные методы получения алкенов	101
8.4. Лабораторные методы получения алкенов	102
8.4.1. Дегидрогалогенирование алкилгалогенидов	102
8.4.2. Дегидратация спиртов	104
8.4.3. Расщепление аминов. Правило Гофмана	107
8.4.4. Другие лабораторные методы, основанные на реакциях элиминирования	108
8.4.5. Реакции восстановления	109
8.4.6. Реакции конденсации	110
8.5. Химические свойства алкенов	110
8.5.1. Реакции восстановления	111
8.5.2. Реакции галогенирования	114
8.5.3. Механизмы реакции электрофильного присоединения	116
8.5.4. Направление присоединения галогеноводородов к алкенам	117
8.5.5. Другие реакции присоединения алкенам	120
8.5.6. Реакции замещения	123
8.5.7. Реакции окисления	125
8.6. Важнейшие алкены	128
<i>Глава 9. Алкины</i>	129
9.1. Строение и номенклатура алкинов	129
9.1.1. Строение ацетилена	129
9.1.2. Номенклатура алкинов	130
9.1.3. Изомерия алкинов	131
9.2. Физические свойства	131
9.2.1. Спектроскопия алкинов	131
9.3. Промышленные методы получения алкинов	132
9.4. Лабораторные методы получения алкинов	133
9.4.1. Синтез ацетилена из элементов	133
9.4.2. Синтезы, основанные на реакциях элиминирования	133
9.4.3. Реакции гомологизации	134
9.5. Химические свойства алкинов	136
9.5.1. Гидрирование	137
9.5.2. Электрофильное присоединение	138
9.5.3. Свободнорадикальное присоединение	139
9.5.4. Нуклеофильное присоединение	139
9.5.5. Реакции замещения	141
9.5.6. Реакции олиго- и полимеризации	144
9.5.7. Ацетилен-алленовая перегруппировка Фаворского	145
9.5.8. Реакции окисления	145
9.6. Отдельные представители алкинов	146
<i>Глава 10. Диены</i>	147
10.1. Строение и номенклатура диенов	147
10.1.1. Классификация алкадиенов	147
10.1.2. Номенклатура алкадиенов	147
10.1.3. Строение бутадиена-1,3	147
10.1.4. Строение аллена	149
10.2. Физические свойства	149
10.2.1. Спектроскопия диенов	149
10.3. Получение и химические свойства алленов	150
10.3.1. Методы синтеза алленов	150
10.3.2. Химические свойства алленов	150
10.4. Получение 1,3-диеновых углеводов	151
10.4.1. Синтезы дивинила	151

10.4.2. Синтезы изопрена	153
10.4.3. Синтезы хлоропрена	154
10.5. Реакции диенов	154
10.5.1. Реакции 1,2- и 1,4-присоединения	154
10.5.2. Реакции «диенового синтеза»	157
10.5.3. Реакции полимеризации	159
10.6. Каучук	162
10.6.1. Природный каучук	162
10.6.2. Синтетический каучук	162
10.7. Терпены ациклического ряда	163
10.8. Витамины, содержащие полиеновую цепь	164
<i>Глава 11. Циклоалканы</i>	165
11.1. Моноциклические алифатические углеводороды	165
11.1.1. Номенклатура	165
11.1.2. Физические свойства	166
11.1.3. Строение циклопропана	166
11.1.4. Изомерия	167
11.1.5. Конформация	168
11.1.6. Общие методы получения	168
11.1.7. Специальные методы получения	171
11.1.8. Химические свойства	173
11.1.9. Влияние пространственных факторов на реакции производных циклоалканов	176
11.2. Би- и полициклические углеводороды	179
11.2.1. Номенклатура	179
11.2.2. Декалин	180
11.2.3. Адамантан	180
11.2.4. Моно- и бициклические терпены	181
11.2.5. Стероиды	183
<i>Глава 12. Галогенпроизводные углеводородов</i>	184
12.1. Строение и номенклатура	184
12.1.1. Классификация галогенпроизводных	184
12.1.2. Номенклатура ИЮПАК	184
12.2. Физические свойства	185
12.2.1. Спектроскопия галогеналканов	185
12.3. Синтез галогенпроизводных	186
12.3.1. Получение галогенпроизводных из алканов	186
12.3.2. Синтез галогенпроизводных из спиртов	186
12.3.3. Синтез галогенпроизводных из олефинов	188
12.3.4. Синтез галогенпроизводных из ацетиленовых углеводородов	189
12.3.5. Синтез дигалогенпроизводных из альдегидов и кетонов	189
12.3.6. Синтез галогенпроизводных из карбоновых кислот	189
12.3.7. Реакции обмена	190
12.4. Химические свойства моногалогенпроизводных	190
12.4.1. Реакции нуклеофильного замещения	190
12.4.2. Механизм бимолекулярного нуклеофильного замещения (S_N2)	192
12.4.3. Механизм мономолекулярного нуклеофильного замещения (S_N1)	194
12.4.4. Факторы, влияющие на протекание реакций по механизмам S_N1 и S_N2	195
12.5. Химические свойства дигалогенпроизводных	198
12.6. Синтез и химические свойства галоформов	199
12.6.1. Синтез хлороформа	199
12.6.2. Химические свойства хлороформа	199
12.6.3. Другие галоформные соединения	200
12.7. Галогенпроизводные ненасыщенных углеводородов	200
12.7.1. Методы получения винилхлорида	201
12.7.2. Химические свойства винилхлорида	201
12.7.3. Другие хлорированные этилены	202
12.7.4. Фторированные этилены	203
12.7.5. Аллилгалогениды	203
<i>Авторский указатель</i>	205
<i>Предметный указатель</i>	206
<i>Список литературы</i>	210

Глава 1

ПРЕДМЕТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Основным объектом изучения химии являются химические соединения и их превращения. Первоначально органическая химия определялась по Й. Берцелиусу¹, который дал ей это название как химии соединений, образующихся с помощью живой природы. И, хотя вскоре виталистические взгляды были опровергнуты работами немецкого химика Ф. Велера², термин «органическая» сохраняет силу по той простой причине, что химия соединений углерода более важна для жизни, чем химия любого другого элемента Периодической системы. Достаточно беглого перечня основных видов органических соединений, находящихся в нашем распоряжении, чтобы убедиться в правомочности этого названия: витамины, белки, сахара, жиры, антибиотики, полимеры, душистые вещества и т.д.

Органическая химия изучает соединения углерода с другими элементами, такими как водород, азот, кислород, сера, фосфор и галогены. Эти соединения называются органогенами.

В 30-х годах XIX века Л. Гмелин³ дал определение органической химии как химии соединений углерода. При таком определении возникает, однако, вопрос, почему же из всей сотни известных элементов именно углерод имеет такое преимущественное положение, что его соединения выделяют в самостоятельную научную дисциплину?

Прежде всего, число известных в настоящее время соединений углерода примерно в 10-20 раз больше числа соединений всех остальных элементов, образованных не углеродом. Но даже более 10 миллионов изученных в настоящее время органических соединений никак не исчерпывают безграничных возможностей конструирования органических молекул. Чем же обусловлено множество этих соединений? Этих причин несколько:

- В органической химии чрезвычайно большое значение имеет открытое в 1830 г. Ю. Либихом⁴ явление *изомерии*, общее для всей химии, но получившее широкое распространение в органической химии, сущность которого состоит в том, что может существовать несколько отличных друг от друга соединений, имеющих одинаковый элементный состав и молекулярную массу, но различающихся строением молекулы.

В органической химии даже в веществах простейшего состава, образованных только из углерода и водорода, явление изомерии приводит к существованию огромного числа различных химических индивидуумов. Так, например, для нонана существует 35 изомеров, составу углеводорода $C_{20}H_{42}$ должно соответствовать 366319 различных изомеров, а составу $C_{30}H_{62}$ – 4111846768 углеводородов, изомерных друг другу. Любой из изомеров может быть синтезирован. Количество изомеров для любого углеводорода определяется достаточно просто, если известно число изомеров для предшественника. Явление изомерии было успешно объяснено теорией химического строения, разработанной в 60-х г.г. 19 в. А. Бутлеровым⁵.

- Вторым фактором, обеспечивающим огромное число органических соединений, служит установленное Ш. Жераром⁶ явление *гомологии*. Оно состоит в существовании химически сходных между собой рядов веществ, состав последовательных членов которых отличается друг от друга на группу CH_2 – *гомологическую разность*.

- Третий фактор – это существование *изоэлектрических* рядов соединений, то есть веществ, построенных из одинакового числа углеродных атомов, отличающихся между собой степенью насыщенности, например, этан C_2H_6 , этилен C_2H_4 , ацетилен C_2H_2 .

- Поразительным свойством атома углерода является его способность к образованию *кова-*

¹ Берцелиус Й. (1779-1884) – шведский химик. Научные исследования охватывают все главные проблемы химии первой половины XIX века.

² Велер Ф. (1800-1882) – немецкий химик. Работы в неорганической и органической химии. Наряду с Ю. Либихом установил изомерию солей гремучей кислоты.

³ Гмелин Л. (1788-1853) – немецкий химик. Издавал справочники по экспериментальным данным, которые выдержали несколько изданий.

⁴ Либих Ю. (1803-1873) – немецкий химик. Создатель теории радикалов, основоположник агрохимии. Изучал органические кислоты.

⁵ Бутлеров А. (1828-1886) – русский химик, создатель теории строения органических соединений. Предсказал изомерию многих соединений.

⁶ Жерар Ш. (1816-1856) – французский химик. Работал у Ю. Либиха, слушал лекции Ж. Дюма. Создал теорию типов. У Ш. Жерара учились многие русские химики.

лентных связей не только друг с другом и атомами водорода, но и с такими атомами как кислород, азот, галогены, сера, фосфор и т.д. Соединяясь с этими элементами в различных комбинациях, углерод образует необычайно большое и разнообразное количество органических веществ. Это обстоятельство позволило К. Шорлеммеру¹ дать определение органической химии как химии углеводов и их производных.

Понятно, что только количество органических веществ, хотя и огромное, не могло послужить основанием для выделения их в самостоятельную науку. Для органических соединений характерен целый ряд специфических свойств, в частности:

- *Относительная неустойчивость.* Органические соединения при обычной температуре представляют собой газы, жидкости или сравнительно низкоплавкие твердые вещества. Неорганические соединения, как правило, в отличие от органических, не горят. Большая часть из них либо совсем не плавятся, либо плавятся при очень высокой температуре. Органические вещества плавятся обычно до 300–400 °С, причем температура плавления является одной из характеристик соединения и степени его чистоты.

- *Сложность строения.* «Архитектура» некоторых органических соединений, особенно природных, весьма сложна, а их молекулярная масса достигает многих тысяч и даже миллионов а.е.м.

- *Длительность протекания химических реакций.* Реакции неорганических соединений в водных растворах протекают очень быстро, т.к. в большинстве случаев взаимодействуют противоположно заряженные ионы, сближающиеся под влиянием электростатического притяжения. Органические соединения, будучи неионными, взаимодействуют во времени. Дело в том, что не всякое столкновение молекул приводит к реакции: необходимо столкновение двух реакционноспособных групп молекул. Повышение температуры увеличивает энергию молекул и скорость взаимодействия возрастает. Катализаторы снижают энергетический барьер и тем самым также увеличивают скорость реакции. Многие реакции носят обратимый характер, и необходимо позаботиться об их смещении в нужную сторону. Протекание реакций во времени связано, в первую очередь, с преобладающим ковалентным характером связи в органических молекулах.

- *Разнонаправленность химических реакций.* Реакции органических соединений протекают часто не в одном, а в нескольких направлениях и приводят к смеси различных продуктов. Это обстоятельство имеет двоякое значение: с одной стороны, затрудняется их выделение из смеси и снижается выход нужных веществ, с другой, управляя химической реакцией и изменяя скорости отдельных направлений, можно получать с наибольшими выходами нужный продукт.

- *Ковалентный тип связи* в органических соединениях преобладает.

- *Высокий уровень организации молекул.* Особое положение органической химии в системе наук обусловлено еще и тем, что она изучает более высокоорганизованную материю, чем неорганическая химия, и тесно связана с биологией: органические вещества появились значительно позже неорганических, они являются носителями жизнедеятельности.

На начальном этапе развития науки основным источником получения органических веществ являлись природные ресурсы. К ним относятся:

- **Органические ископаемые.** В эту группу входят:

- *природный газ* и газ, сопутствующий нефти. Они имеют различный состав и содержат от 80 до 98% метана, до 0,5–4% этана, до 1,5% пропана, которые могут быть разделены фракционной перегонкой при низкой температуре. На основе природного газа осуществляют синтез этилена, ацетилен, бутадиена, изопрена, хлорпроизводных углеводородов. Из метана получают сажу, водород, синтез-газ ($\text{CO} + \text{H}_2$). Основная масса природного газа используется как теплоноситель и для органического синтеза.

- *Нефть* состоит преимущественно из углеводородов с небольшой примесью сернистых, азотистых и кислородных соединений. По своему составу нефти делятся на парафиновые (Пенсильвания, США; Борислав, Украина), нафтеновые (Баку, Азербайджан), ароматические (Урал, Россия) и смешанного состава. Основное количество нефти с помощью различных видов крекинга перерабатывается на горючее: бензин, керосин, мазут, соляровое масло.

- *Уголь.* Запасы каменного и бурого углей значительно превышают запасы нефти. Кроме использования в качестве энергоносителя угли представляют собой важнейший источник сырья для химической промышленности. В настоящее время существует несколько путей переработки каменного угля: коксование, гидрирование, неполное сжигание и получение карбида кальция.

¹ Шорлеммер К. (1834 – 1892) – немецкий химик-органик. Работал в области алканов, имеет труды по истории химии.

При коксовании угля получают кокс для доменного производства и каменноугольную смолу – основной источник ароматических и гетероциклических соединений. Газы коксования содержат аммиак, простейшие алканы и олефины, а также небольшое количество ароматических веществ.

Гидрирование бурого угля может служить в Украине источником сырой нефти.

Неполное сжигание угля дает оксид углерода(II), который используют вместе с водородом в технике для производства различных углеводов, спиртов и альдегидов.

- **Органические вещества растений.** Продуктами жизнедеятельности растений являются распространённые технические материалы: древесина, текстильные волокна (хлопок, лен, джут и т.д.) и основные пищевые продукты – зерновые, сахар, растительные масла. Наиболее важными соединениями растительного происхождения являются углеводы. Отдельные химические производства используют в качестве сырья растительные отходы сельского и лесного хозяйства. Сюда относятся производство этилового (гидролизного) спирта, щавелевой и лимонной кислот, витамина С и др. Природные эфирные масла без разделения на индивидуальные компоненты применяются в парфюмерной промышленности.

- **Органические вещества животных.** Здесь главная роль принадлежит белкам. Значение их весьма велико. Белки являются важнейшими продуктами питания. Животные волокна – шерсть и шелк также представляют собой белковые вещества. Сюда же можно отнести кормовой белок, получаемый микробиологическим путем из нефти.

- **Органические вещества планктона.** В состав планктона входят как растения (фитопланктон), так и животные (зоопланктон). Организмы фитопланктона – основные продуценты органических веществ в морях и океанах, за счет которых питаются водные животные. Отдельные виды зоопланктона, такие как криль, являются объектом промыслового лова.

❖ **Органический синтез.** Не меньшее разнообразие имеют органические соединения, получаемые синтетическим путем. На первом месте по темпам развития и внедрения в практику стоят высокомолекулярные органические соединения. Многие из них превосходят по техническим свойствам природные материалы и часто по химическому строению не имеют аналогии в природе.

Первое производство полимеров – изготовление целлулоида на основе нитрата целлюлозы, было организовано в 1872 г. в США. В настоящее время объем синтеза полимеров в мире перевалил за 100 млн. тонн в год. Пластмассы занимают ведущее место в судостроении, автомобилестроении и авиастроении, строительстве и сельском хозяйстве, легкой и пищевой промышленности и медицине.

Особенно впечатляют успехи в области синтетических каучуков (СК). Номенклатура СК насчитывает свыше 50 тысяч наименований. Технический прогресс в различных отраслях промышленности, и, прежде всего, в шинной, выдвинул задачу создания СК, в которых должны сочетаться термостойкость, бензо- и маслоустойчивость, устойчивость к радиационным излучениям. Эта задача была успешно решена путем полимеризации мономеров, содержащих неорганические элементы – бор, фосфор, серу, азот, фтор, кремний и т.д.

Важное значение приобрели синтетические органические соединения, способствующие повышению урожайности сельскохозяйственных культур и продуктивности животноводства: гербициды и ростовые вещества. Применение высокоэффективных веществ, уничтожающих вредителей растений и животных (*инсектициды*), плесени (*фунгициды*), сорную растительность (*гербициды*) и ускоряющих рост растений (*ростовые вещества*), благоприятствует созданию изобилия сельскохозяйственных продуктов.

Химико-фармацевтическая промышленность уступает по тоннажу перечисленным выше отраслям химической промышленности, но продукция ее представляет большую ценность для медицины. Лекарственным веществам отводится важная роль в охране здоровья людей. Несмотря на выдающиеся успехи, достигнутые в использовании микроорганизмов для получения антибиотиков, по-прежнему сохраняется важная роль синтетических лекарственных препаратов. Так, например, систематическое применение антибиотиков излечивает трахому, а действенным оружием против туберкулеза являются синтетические лекарственные вещества.

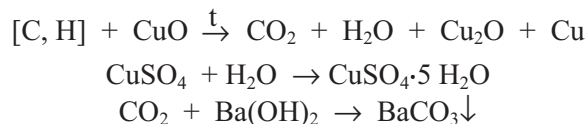
Красящие вещества являются продуктами одной из старейших и важнейших отраслей органической химической промышленности – анилиноокрасочной. Синтетические красящие вещества давно превзошли по разнообразию, прочности, яркости, чистоте оттенков и дешевизне большинство природных красителей и широко применяются для окрашивания не только текстильных материалов, но и резины, кожи, древесины и т.д. Номенклатура красителей состоит более чем из 10 тысяч наименований, а мировой объем производства достиг 1 млн. тонн в год.

Способность синтетических органических соединений, часто бесцветных, интенсивно светиться

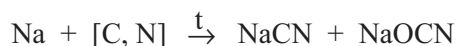
различными цветами под влиянием коротковолновых излучений (УФ-излучение), называемая люминесценцией, широко используется на практике в целях дефектоскопии металлов и изделий из разнообразных материалов, установления всхожести семян, для фиксирования радиоизлучений и в театральной технике.

1.1. Качественное определение элементов в органических молекулах

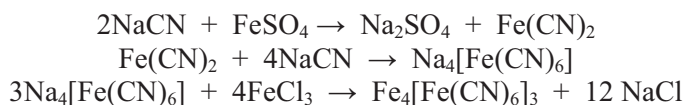
❖ **Углерод и водород.** Присутствие углерода и водорода можно всегда открыть, если прокалывать сухое вещество в смеси с измельченным оксидом меди или хроматом свинца, в результате чего углерод окисляется до углекислого газа, а водород до воды. Образование воды обнаруживают по появлению капель или по посинению безводного сульфата меди при его превращении в медный купорос, а выделение диоксида углерода подтверждают помутнением при пропускании образовавшихся газов через раствор гидроксида бария.



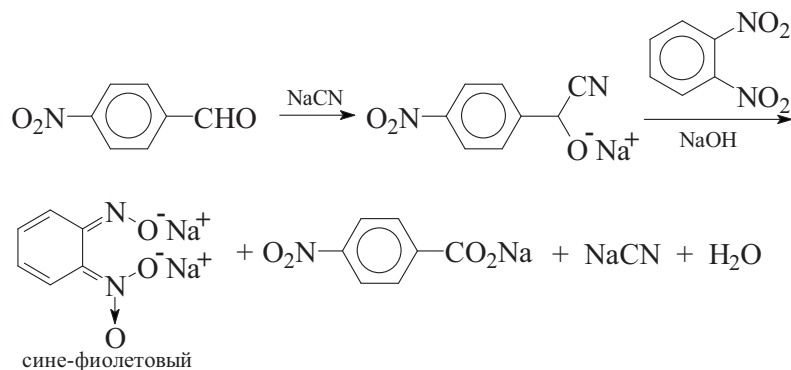
❖ **Азот.** Общеизвестным для открытия азота является *метод Лоссеня*¹. По этому способу сплавляют около 0,1 г органического вещества с натрием и сильно нагревают. Содержащийся в органическом веществе азот частично превращается в неорганические соли.



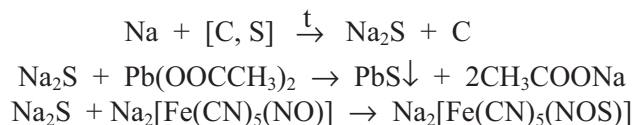
▪ Качественными реакциями открывают цианид-анион. По *классическому варианту* расплав растворяют в воде, прибавляют небольшое количество соли двухвалентного железа. После подкисления раствора и добавления к нему хлорида железа(III) образуется синий осадок или, если раствор сильно разведен, появляется синее окрашивание раствора вследствие образования берлинской лазури.



▪ *Более точное* определение азота дает реакция раствора, содержащего цианид-ион, с реакционной смесью растворов *p*-нитробензальдегида, *o*-динитробензола и гидроксида натрия. При наличии в соединении азота анализируемая смесь окрашивается в интенсивный пурпурно-синий цвет.

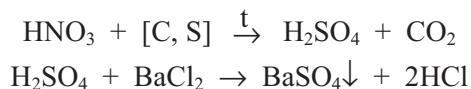


❖ **Сера.** В результате сплавления пробы вещества, содержащего серу, с натрием по Лоссеню образуется сульфид натрия, который открывают в растворе нитропруссидной реакцией (сине-фиолетовое окрашивание) или по реакции с солями свинца или меди(II) (черный осадок).

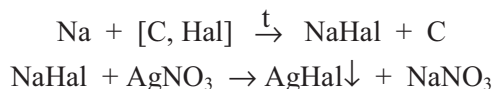


¹ Лоссень В. (1838 - 1905) – немецкий химик. Основные работы связаны с исследованиями алкалоидов, открыл перегруппировку гидроксамовых кислот.

■ Иначе можно провести *разложение по Кариусу*¹. Вещество запаивают в ампулу с дымящей азотной кислотой, постепенно повышают температуру до 300-350 °С и оставляют на 3-5 часов. Органическое вещество сгорает, образуя воду и углекислый газ, а сера превращается в серную кислоту, которую определяют по образованию осадка сульфата бария.



❖ **Галогены.** При определении элементов по Лоссеню, действуя на подкисленный раствор пробы раствором нитрата серебра, можно по образованию белого или желтоватого осадка открыть и галогены.



■ *Проба Бейльштейна*². Медную проволоку прокаливают в пламени горелки до тех пор, пока пламя не перестанет окрашиваться в зеленый цвет. После охлаждения на конец проволоки наносят капельку или кристаллик испытуемого вещества. При внесении в пламя горелки оно окрашивается в зеленый цвет за счет образования галогенидов меди.



Зеленое окрашивание могут также вызывать некоторые азотсодержащие соединения.

1.2. Количественный анализ органических соединений

Основы определения разработаны Ф. Преглем³. Навеску вещества в 3-5 мг сжигают при температуре 900 °С в токе кислорода, очищенного от водорода, воды и углекислого газа. Очистка водорода от кислорода осуществляется пропусканием газа над платиновым катализатором при 800 °С. Полная очистка от углекислого газа и воды осуществляется пропусканием через безводный перхлорат магния (*ангидрон*) и через асбест, пропитанный расплавом едкого натра (*аскарит*).

После трубки сжигания поставлены трубки с поглотителями: ангидроном и аскаритом. Привес первого поглотителя соответствует количеству воды, по которому вычисляют содержание водорода в навеске вещества; привес второго поглотителя дает количество углекислого газа, по которому определяют содержание углерода в анализируемом веществе.

Галогены и серу можно определить, разложив вещество по Кариусу. Галогены в виде галогенида серебра – весовым путем или оттитровывая избыток нитрата серебра. Серу определяют в виде сульфата бария. Газы после сжигания навески пропускают над слоем металлической меди, где происходит восстановление оксидов азота до свободного азота. Азот определяют объемным методом по количеству непоглощенного газа.

1.3. Определение молекулярной массы

Для определения молекулярной массы соединения часто пользуются методами криоскопии, основанными на законе Рауля⁴. Для этого определяют температуру замерзания растворителя, а затем раствора. Разница прямо пропорциональна числу молекул вещества, растворенного в данной массе растворителя. Молекулярную массу определяют по формуле:

$$M = K \cdot \frac{1000p}{P \cdot \Delta t},$$

где p - навеска вещества; P - навеска растворителя; K - криоскопическая константа;

Аналогично в эбуллиоскопическом методе молекулярную массу определяют через разницу между температурами кипения чистого растворителя и раствора.

Для высокомолекулярных соединений описанные выше методы совершенно неприменимы. В этом случае пользуются тремя методами: вискозиметрическим, осмотическим и седиментационным,

¹ Кариус Л. (1829-1875) – немецкий химик. Разработал метод определения серы, галогенов и др. элементов в органических соединениях (1860 г.)

² Бейльштейн Ф. (1838-1906) – русский химик-органик. Основные работы в области синтеза ароматических соединений. Инициатор и первый составитель многотомного справочника по органическим соединениям (*Handbuch der organische Chemie*), известного как «Справочник Бейльштейна».

³ Прегль Ф. (1869-1930) – немецкий химик. Основатель микроанализа органических соединений. Нобелевская премия 1923 г.

⁴ Рауль Ф. (1830-1901) – французский химик. Основное направление исследований – изучение растворов.

которые, в свою очередь, неприменимы к веществам с обычной молекулярной массой.

В настоящее время наиболее часто для определения молекулярной массы неизвестного вещества используют масс-спектрометрию.

1.4. Способы выделения индивидуальных веществ

Для выделения соединений применяют следующие физические методы: различные виды перегонки – фракционная при атмосферном давлении, в вакууме, в высоком вакууме, молекулярная перегонка, кристаллизация, экстракция, хроматография. Кроме того, имеется много специальных методов, учитывающих специфику функциональной группы.

- **Молекулярная перегонка.** Для веществ, которые разлагаются при температуре кипения даже в высоком вакууме, используют «молекулярную перегонку». Принцип ее состоит в том, что при сильном разрежении (10^{-5} - 10^{-8} мм рт. ст.) с нагретой поверхности подлежащего перегонке расплавленного вещества молекулы переходят в газовую фазу при температуре намного ниже температуры кипения данного соединения. Пары вещества затем конденсируются на холодной поверхности. Так удается очистить вещества со сравнительно большой молекулярной массой и хрупкой структурой.
- **Перегонка с водяным паром.** Как известно, вещество кипит при температуре, когда давление его пара равно атмосферному. Если нагревать две несмешивающиеся жидкости, они закипят при температуре, когда суммарное давление пара обеих жидкостей сравняется с атмосферным. В качестве второй жидкости берут воду. Таким образом, перегонку данной смеси жидкостей можно провести ниже 100°C . Количество обоих веществ в дистилляте определяется соотношением произведения давления пара каждого вещества на его молекулярную массу.
- **Кристаллизация.** Для очистки твердых веществ применяют перекристаллизацию. Метод основан на том факте, что для большинства соединений при охлаждении их растворов растворимость вещества уменьшается.
- **Экстракция.** Метод разделения, основанный на разнице коэффициентов распределения вещества между двумя несмешивающимися жидкостями.

1.5. Хроматография

➤ **Хроматография** – метод разделения, основанный на разной скорости перемещения концентрационных зон компонентов исследуемой смеси в потоке подвижной фазы (*элюента*) относительно неподвижной фазы.

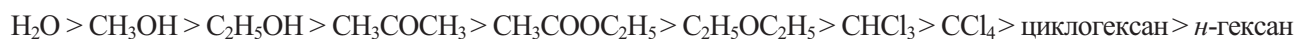
- По решаемым задачам выделяют *препаративную* (количественное разделение веществ) и *аналитическую* хроматографию (обнаружение веществ и количественная и качественная характеристика смесей).
- По принципам разделения хроматография подразделяется на *адсорбционную*, *распределительную*, *ионообменную* и *ситовую*.

❖ **Адсорбционная хроматография.** Разделяемые вещества должны отличаться по сродству к твердому адсорбенту, являющемуся неподвижной фазой. В качестве адсорбентов обычно применяют оксид алюминия и силикагель. Значительно реже используют активированный уголь, сульфат бария, силикат магния, полиамиды.

Способность веществ адсорбироваться на полярном адсорбенте в значительной степени определяется их полярностью. По способности адсорбироваться вещества с разными функциональными группами можно расположить в следующей последовательности:



По полярности, а значит и по элюирующей способности, растворители-элюенты образуют следующий ряд:



Элюирование проводят или одним элюентом (смесью элюентов), или последовательно несколькими элюентами, переходя от менее полярного к более полярному, или смесью двух растворителей (последовательно увеличивая концентрацию более полярного).

- **Основные варианты адсорбционной хроматографии.**
 - **Колоночная адсорбционная хроматография.** Адсорбент помещают в колонку. Сверху вначале

наносится разделяемое вещество, а затем пропускают элюент, который движется под действием силы тяжести или нагнетается под давлением специальным насосом.

Контроль за разделением веществ ведут или физико-химическими методами (УФ-детекция, рефрактометрия), или аналитическими хроматографическими методами.

- *Тонкослойная хроматография (ТСХ).* Сорбент размещается тонким слоем на стеклянной, алюминиевой или пластмассовой подложке.

Слой сорбента может быть незакрепленным или зафиксированным с помощью специальных химических веществ (крахмал, гипс). Пробу вещества наносят в нижней части пластинки, которую затем помещают в бокс с элюентом. Растворитель за счет капиллярных сил подымается по пластинке (*восходящая* хроматография), производя разделение. В случае трудноразделимых веществ прибегают к *двумерной* хроматографии, когда вещество вначале элюируют в одном направлении, а затем элюирование проводят в перпендикулярном направлении.

В современных условиях обычно используют промышленно изготовленные пластинки для препаративной или аналитической ТСХ.

- ***Выявление и характеристика веществ.*** Окрашенные соединения наблюдаются при хроматографировании непосредственно. Бесцветные вещества необходимо «выявлять» – превращать в окрашенные соединения.

В зависимости от сорбента, закрепителя и природы разделяемого вещества используют различные методы «выявления», например, углеводы обугливают при высокой температуре, в том числе, и после опрыскивания растворами серной кислоты, аминокислоты дают окрашенные продукты после обработки раствором нингидрина. По интенсивности окраски разделяемых соединений специфическими реагентами судят о содержании их в смеси.

Для характеристики веществ применяют термин «*хроматографическая подвижность*», которая обозначается как R_f – отношение величины пробега зоны вещества к величине пробега элюента.

- ❖ ***Распределительная хроматография.*** В основе этого варианта хроматографии лежит распределение веществ между подвижной фазой (газ, жидкость) и неподвижной фазой – жидкость, удерживаемая на твердом инертном носителе. Наибольшее распространение получила распределительная хроматография на бумаге и газо-жидкостная хроматография.

- *Бумажная хроматография.* Основой хроматографии на бумаге является распределение смеси разделяемых веществ между водой, адсорбированной на бумаге, и растворителем, насыщенным водой. С помощью этого метода удачно проводилось разделение и идентификация аминокислот и моносахаридов. В настоящее время этот вариант хроматографирования утратил свою актуальность.

- *Газо-жидкостная хроматография.* Это распределительная хроматография между стационарной жидкой фазой, нанесенной на носитель, и газом (обычно гелий, азот или водород).

Для характеристики разделяемых веществ используют «*время удерживания*». Это время от момента ввода смеси в колонку до выхода из колонки и прохождения вещества через соответствующий детектор, например детектор, регистрирующий изменение теплопроводности. Данный вариант является одним из наиболее широко применяемых хроматографических методов, особенно в аналитических целях.

- ❖ ***Ионообменная хроматография.*** В основе метода лежит распределение заряженных веществ (ионов) между подвижной и неподвижной фазами в зависимости от их сродства к ионным центрам неподвижной фазы.

По природе ионообменника различают *катионную* и *анионную* хроматографию. В качестве элюентов широко используется вода, растворы кислот и щелочей, буферные растворы. Наиболее часто ионообменными материалами служат катиониты и аниониты на основе сшитых полимеров, содержащих ионогенные функциональные группы, а также модифицированная целлюлоза.

- ❖ ***Ситовая хроматография (гель-хроматография).*** Отличительной чертой гель-хроматографии является то, что в гелях, образованных трехмерными «сшитыми» макромолекулами, имеются поры определенных размеров, в которые входят меньшие по объему из разделяемых молекул и не входят большие. Поэтому, в отличие от адсорбционной хроматографии, в гель-хроматографии первыми проходят сквозь колонку молекулы большего размера, а самые последними – малые. Разделительная колонка заполняется зернами лиофильного или гидрофильного геля. Примерами таких хроматографических материалов могут служить модифицированные природные гелеобразователи – агар, декстрины, сефадексы (сшитые декстраны) и синтетические сита на основе полиакриламида или «сшитого» полистирола.

Глава 2

ТЕОРИЯ СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Еще со времени открытия огня человек разделил вещества на горючие и негорючие. К первой группе относились в основном продукты растительного и животного происхождения, а ко второй – преимущественно минерального происхождения. Таким образом, между способностью вещества к горению и принадлежностью его к живому и неживому миру существовала определенная связь.

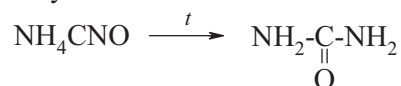
В 1867 г. Й. Берцелиус предложил называть соединения первой группы органическими, а вещества, подобные воде и солям, которые характерны для неживой природы, определил как неорганические.

Некоторые органические вещества в более или менее чистом виде известны человеку с незапамятных времен (уксус, многие органические красители). Ряд органических соединений, как, например, мочевины, этиловый спирт, «серный эфир» были получены еще алхимиками. Очень многие вещества, особенно органические кислоты (щавелевая, лимонная, молочная и др.) и органические основания (алкалоиды), были выделены из растений и животных во второй половине XVIII века и первых годах XIX века. Это время и следует считать началом научной органической химии.

❖ **Теория витализма.** В XVIII веке и первой четверти XIX века господствовало убеждение, что химия живой природы принципиально отлична от химии мертвой природы (минеральной химии), и что организмы строят свои вещества с участием особой жизненной силы, без которой искусственно, в колбе, их создать нельзя. То время было временем господства *витализма* – учения, рассматривающего жизнь как особое явление, подчиняющееся не законам мироздания, а влиянию особых жизненных сил.

Защитником витализма веком раньше был Г. Шталь¹, основатель теории флогистона. По его мнению, химики, имевшие дело с самыми обычными веществами, осуществить их превращения, требовавшие участия жизненных сил, естественно, не могли.

Первые сомнения в состоятельности виталистической теории заронил ученик Й. Берцелиуса немецкий химик Ф. Велер, который синтезировал из цианата аммония, безоговорочно причисленного к неорганическим веществам, мочевины:



Не надо переоценивать значения этой работы, т.к. мочевины фактически является перестроенной молекулой цианата аммония, но, тем не менее, нельзя и отрицать значение открытия Ф. Велера, т.к. оно способствовало низвержению витализма и вдохновило химиков на синтез органических веществ.

В 1845 г. А. Кольбе², ученик Ф. Велера, осуществил синтез из элементов, т.е. полный синтез, уксусной кислоты. Французский химик П. Бертло³ получил метиловый и этиловый спирты, метан. Тем не менее, существовало мнение, что синтез столь сложного вещества, как сахар, никогда не будет осуществлен. Однако уже в 1861 г. А. Бутлеров синтезировал сахароподобное вещество – метиленилан.

Одновременно с этими этапными для органической химии синтезами быстро росло общее число синтезированных углеродосодержащих соединений, не встречающихся в природе. Так, в 1825 г. М. Фарадей⁴ получил бензол, еще ранее стали известны этилен, бромистый этилен и ряд производных бензола. В 1842 г. Н. Зинин из нитробензола получил анилин, а в 50-х годах того же столетия из анилина были синтезированы первые «анилиновые красители» – мовеин У. Перкина⁵ и фуксин. К середине 50-х годов XIX в. виталистическая теория потерпела крах окончательно.

¹ Шталь Г. (1659-1734) – немецкий химик и врач. Создатель теории флогистона – первой химической теории, позволившей покончить с теоретическими воззрениями алхимии.

² Кольбе А. (1818 – 1884) – немецкий химик-органик, создатель теории радикалов. Синтезировал ряд органических кислот. Разработал электрохимический метод получения алканов – метод Кольбе.

³ Бертло П. (1827-1907) – французский химик. Один из основоположников органической химии. Фундаментальные работы в области термодинамики.

⁴ Фарадей М. (1791-1867) – английский физик и химик. Один из основателей учения об электромагнетизме. Открыл количественные законы электролиза. Исследования в области сжиженных газов, стекла, органической химии.

⁵ Перкин У. ст. (1838-1907) – английский химик. Разработал промышленное производство красителей мовеина, ализарина. Открыл реакцию конденсации ароматических альдегидов с ангидридами карбоновых кислот (*реакция Перкина*).

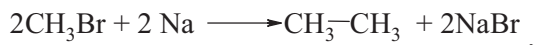
❖ **Дуалистическая теория Й. Берцелиуса.** Основы структурной химии органических веществ заложил Й. Берцелиус, который вслед за А. Лавуазье распространил на органические объекты количественный анализ и создал для объяснения их природы *дуалистическую (электрохимическую)* теорию – первую научную теорию в химии. По Й. Берцелиусу, атом элемента соединяется с кислородом вследствие того, что он электроположителен, а кислород электроотрицателен; при соединении заряды нейтрализуются. Й. Берцелиус считал, что его теория применима и к органической химии, с той разницей, что в органических соединениях радикалы в оксидах более сложные, например, углеводородные. Иначе эту теорию еще называют «*теорией сложных радикалов*».

По А. Лавуазье радикалы органических соединений состоят из углерода, водорода и кислорода, к которым в случае веществ животного происхождения добавляется еще азот и фосфор.

❖ **Теория радикалов.** Развитием теории Берцелиуса стала теория радикалов. В 1810 г. Ж. Гей-Люссак заметил, что группа CN (цианидная группа) может переходить из соединения в соединение, не разделяясь на отдельные атомы углерода и азота. Такие группы стали называть *радикалами*.

Постепенно радикалы стали рассматривать, как неизменные составные части органических веществ (подобные элементам в неорганических соединениях), которые переходят в реакциях из одного соединения в другое. Некоторые исследователи, особенно немецкой школы (Ф. Велер, Ю. Либих), вдохновленные открытием серии новых элементов, руководствовались идеей поиска новых радикалов. В частности, они нашли радикалы бензоил C_6H_5CO и ацетил CH_3CO . К этому времени стало известно также, что вещества, называемые сейчас этиловым спиртом, диэтиловым эфиром, хлористым этилом и этилнитритом, содержат радикал этил $-C_2H_5$. Подобным же способом были идентифицированы и другие *радикалы*, т.е. группы атомов, остающиеся неизменными при различных химических превращениях.

Множественные попытки выделить радикалы в свободном состоянии оказались неудачными или проводили к ошибочным результатам. Так, до установления закона Авогадро этан, выделенный по реакции Вюрца¹:

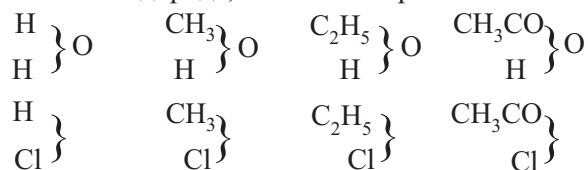


считался сначала радикалом метилом $-CH_3$, и лишь последующее определение молекулярной массы показало ее удвоенную величину.

Общее признание принципа неизменности радикалов, было поколеблено, когда французский химик Ж. Дюма² и его ученик О. Лоран³ открыли реакцию *металенсии*. При действии хлора на органические соединения хлор вступает в вещество так, что на каждый вступивший эквивалент хлора из вещества удаляется один эквивалент водорода в виде хлороводорода. При этом химический характер соединения не меняется. Противоречие с теорией Й. Берцелиуса было разительным: хлор, «отрицательно заряженный элемент», входил на место «положительного заряженного водорода», и молекула не только сохранялась, но и не изменялся ее химический характер. Оказалось возможным заменять водород на другие электроотрицательные элементы – галогены, кислород, серу и т. д., и электрохимическая дуалистическая теория Й. Берцелиуса рухнула. Все очевиднее становилось, что неизменных радикалов не существует, и что в одних реакциях радикалы переходят во вновь образующиеся молекулы целиком, а в других подвергаются изменению.

❖ **Теория типов.** Попытки найти что-то общее в природе органических молекул заставили отказаться от безуспешных поисков неизменяемой части молекулы и перейти к наблюдениям за ее наиболее изменяемой частью, которую мы теперь называем *функциональной группой*. Эти наблюдения привели к *теории типов* Ш. Жерара.

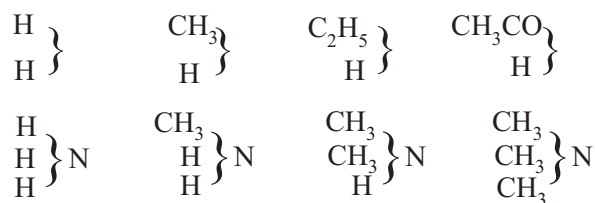
В спиртах и кислотах Ш. Жерар увидел аналоги воды, в хлорпроизводных углеводородов – аналоги хлористого водорода, в алканах – водорода, во вновь открытых аминах – аммиака.



¹ Вюрц Ш. (1817-1884) – французский химик. Учился у Ю. Либиха, ассистент Ж. Дюма. Синтезировал амины, фенолы, этиленгликоль, молочную кислоту, провел альдольную и кротоновую конденсацию.

² Дюма Ж. (1800-1884) – французский химик. Создал теорию радикалов. Открыл реакцию хлорирования, установил существование гомологического ряда – ряда муравьиной кислоты. Предложил способ количественного определения азота.

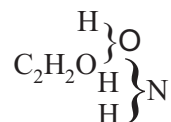
³ Лоран О. (1807-1853) – французский химик. Изучал продукты каменноугольной смолы. Открыл фталевую кислоту, индиго и нафталин.



Большинство сторонников теории типов (Ш. Жерар, А. Кольбе, А. Кекуле¹) исходили из того, что невозможно определить строение веществ экспериментальным путем. Их можно только классифицировать. В зависимости от того, в какие реакции вещество вступает, одно и то же органическое соединение можно относить к разным типам. Теория с большой натяжкой классифицировала огромный опытный материал, а о возможности целенаправленного синтеза не могло быть и речи. Органическая химия в те годы представлялась, по словам Ф. Велера, «...дремучим лесом, полным чудесных вещей, огромной чащей без выхода, без конца, куда не осмеливаешься проникнуть». Дальнейшее развитие химии требовало создания новой, более прогрессивной теории.

Одним из недостатков теории типов является стремление уложить все органические соединения в более или менее формальные схемы. Заслуга этой теории состоит в уточнении понятий о гомологических рядах и химических функциях, окончательно освоенных органической химией. Ее роль в развитии науки несомненна, т.к. она привела к понятию валентности и открыла путь к теории строения органических соединений.

❖ **Теория строения органических соединений.** Ряд исследований предшествовал появлению основополагающей теории строения органических соединений. Так, А. Вильямсон в 1851 г. ввел понятие о так называемых многоатомных радикалах, т. е. о радикалах, способных заместить два и более атомов водорода. Тем самым стало возможным относить вещества сразу к двум и более типам, например, аминокислота может быть отнесена к типам воды и аммиака:

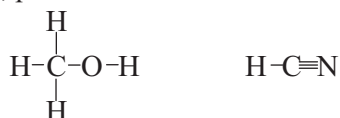


Такие вещества мы сейчас называем гетерофункциональными соединениями.

Важнейший шаг был сделан немецким химиком А. Кекуле, который ввел в химию тип метана: А. Кекуле систематически использовал в органической химии понятие валентности, которое он распространил и на сам углерод. Признание четырехвалентности углерода вскоре привело А. Кекуле к необходимости принять связь углеродных атомов между собой.

Чтобы соблюсти постоянство валентности углерода и кислорода, оказалось необходимым также принять существование двойной связи в этилене ($\text{C}=\text{C}$), в альдегидах и кетонах ($\text{C}=\text{O}$).

Шотландский химик Л. Купер² предложил современное изображение формул, в которых знак элемента снабжался числом черточек, равным его валентности:



Однако и А. Кекуле и Л. Куперу еще чужда была идея неразрывной связи химических и физических свойств молекул с ее строением, выраженным формулой, идея единственности этого строения. А. Кекуле допускал описание одного и того же соединения посредством нескольких разных формул, в зависимости от того, какую совокупность реакций данного вещества хотели выразить формулой. По существу, это были так называемые реакционные формулы.

Основные положения *теории строения органических соединений* были обнародованы А. Бутлеровым в 1861 г. Ему же принадлежит и сам термин *строение* или *структура*. Теория Бутлерова базировалась на материалистических представлениях, основанных на атомистическом учении М. Ломоносова и Д. Дальтона. Сущность этой теории сводится к следующим основным положениям:

1. Химическая природа каждой сложной молекулы определяется природой составляющих ее атомов, их количеством и химическим строением.
2. Химическое строение – это определенный порядок чередования атомов в молекуле, взаимное

¹ Кекуле Ф. (1829 - 1896) – немецкий химик. Основные труды в области теоретической органической химии. Синтезировал антрахинон, трифенилметан.

² Купер Л. (1834 - 1891) – шотландский химик, основные работы посвящены теоретическим проблемам химии.

влияние атомов друг на друга.

3. Химическое строение веществ определяет их физические и химические свойства.

4. Изучение свойств веществ позволяет определить их химическое строение.

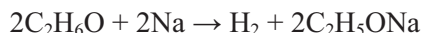
Химическим строением А. Бутлеров назвал последовательность атомов в молекуле. Он указал, каким путем на основании изучения химических реакций данного вещества можно установить его структуру, которая для каждого химического индивидуума является адекватной. В соответствии с этой формулой можно и синтезировать данные соединения. Свойства определенного атома в соединении, прежде всего, зависят от того, с каким атомом связан интересующий нас атом. Пример – поведение различных атомов водорода в спиртах.

Теория строения включила и растворила в себе теорию радикалов, поскольку любая часть молекулы, переходящая в реакции из одной молекулы в другую является радикалом, но уже не обладает прерогативой неизменности. Она вобрала в себя и теорию типов, ибо присутствующие в молекуле неорганические или содержащие углерод группы, ведущие свое начало от воды (гидроксил $-\text{OH}$), аммиака (аминогруппа $-\text{NH}_2$), угольной кислоты (карбоксил $-\text{COOH}$), в первую очередь определяли химическое поведение (функцию) молекулы и делали его сходным с поведением прототипа.

Структурная теория строения органических соединений позволила классифицировать огромный экспериментальный материал и указала пути целенаправленного синтеза органических веществ.

Следует отметить, что установление структуры вещества химическим путем осуществляют каждый раз индивидуально. Нужна уверенность в индивидуальности веществ и знание количественного элементного состава и молекулярной массы. Если известны состав соединения и его молекулярная масса, можно вывести молекулярную формулу. Приведем пример выведения структурных формул для веществ с составом $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$.

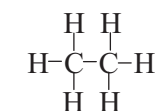
Первое вещество реагирует с натрием по типу воды, выделяя один атом водорода на один атом натрия, причем натрий входит в состав молекулы продукта реакции вместо ушедшего водорода.



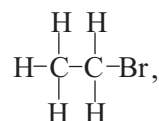
В полученное соединение уже не удастся ввести второй атом натрия. То есть, можно предположить, что вещество содержало гидроксильную группу и, выделяя ее в формуле соединения, последнее можно записать так: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Подтверждением этого вывода служит то, что при действии на исходное вещество бромид фосфора(III) гидроксильная группа уходит из молекулы как целое, переходя к атому фосфора и заменяясь на атом брома.



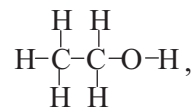
Далее, если на $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ в водно-спиртовом растворе подействовать цинковой пылью, то выделится газ этан C_2H_6 , в котором два атома углерода связаны между собой. Его структуру, принимая во внимание валентность углерода 4, а водорода – 1, нельзя писать иначе как:



Тогда веществу $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ следует приписать структуру:

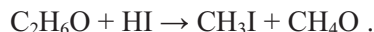


а для исходного вещества устанавливается структурная формула

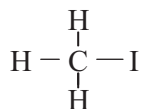


т. е. структура этилового спирта.

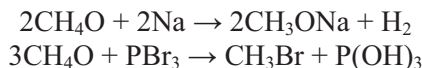
Изомерное ему вещество, т.е. имеющее такую же брутто-формулу, не реагирует с металлическим натрием, а при взаимодействии с иодоводородом разлагается по уравнению:



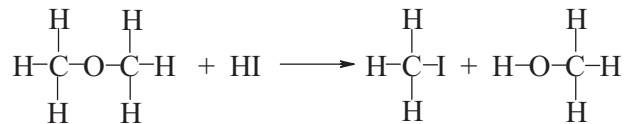
Из этого можно сделать вывод, что в исходном веществе два атома углерода не связаны друг с другом, т. к. иодоводород не способен разрывать $\text{C}-\text{C}$ -связь. В нем нет и особого водорода, способного замещаться на натрий. После разрыва молекулы этого вещества при действии иодоводорода образуются CH_4O и CH_3I . Последнему нельзя приписать иную структуру, чем указанную ниже, поскольку и водород, и иод одновалентны.



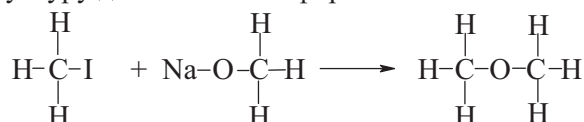
Второе из образовавшихся веществ, CH_4O , ведет себя в реакции не только с натрием, но и с бромидом фосфора(III), подобно этиловому спирту.



Естественно предположить, что иодоводород разорвал связь двух метильных групп, осуществляемую атомом кислорода.



Действительно, при действии одного из продуктов этой реакции на натриевое производное другого удастся осуществить синтез исходного вещества, изомерного этиловому спирту, и подтвердить принятую для него структуру диметилового эфира.



Первым пробным камнем проверки теории строения органических соединений явился синтез предсказанных, но неизвестных в то время *трет*-бутилового спирта и изобутилена, осуществленный автором созданной теории и его учеником А. Зайцевым. Другой ученик А. Бутлерова – В. Марковников синтезировал теоретически предсказанную изомасляную кислоту и на ее основе изучил взаимное влияние атомов в молекуле.

Следующий этап в развитии теоретических вопросов связывают с возникновением стереохимических представлений, развитых в работах Я. Вант-Гоффа и Ж. Ле Беля.

В начале XX в. закладываются представления об электронном строении атомов и молекул. На электронном уровне трактуется природа химической связи и реакционной способности органических молекул.

Создание теории органических веществ послужило основой синтетических методов не только в лаборатории, но и в промышленности. Возникают производства синтетических красителей, взрывчатых веществ и медикаментов. В органический синтез широко внедряются катализаторы и высокие давления.

В области органического синтеза осуществлено получение многих природных веществ (хлорофилл, витамины, антибиотики, гормоны). Выявлена роль нуклеиновых кислот в хранении и передаче наследственности.

Решение многих вопросов в строении сложных органических молекул стало эффективным благодаря привлечению современных спектральных методов.

Глава 3

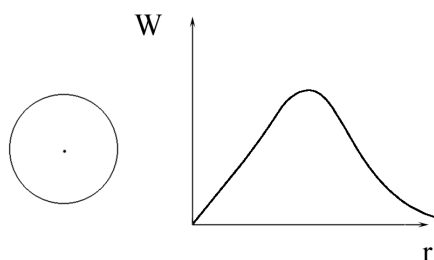
ОСНОВЫ ТЕОРИИ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ

Наряду с традиционными задачами (синтез, выделение, очистка и установления структуры полученного соединения) перед современным химиком – органиком часто возникают проблемы объяснения механизма протекания реакции и предсказания реакционной способности органических соединений. Необходимой базой для решения подобных задач является знание и умение использовать на практике теории электронного строения органических молекул, которая базируется на квантово-механической теории строения атома и природы химической связи. Исходя из того, что к изучению органической химии студент приступает после знакомства с основами общей химии и квантовой химии, кратко напомним основы данных теорий.

3.1. ОСНОВЫ КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ СТРОЕНИЯ АТОМА

В основе квантово-механической теории строения атома лежит планетарная модель Э. Резерфорда¹ (1911 г.), согласно которой атом состоит из положительно заряженного ядра и вращающихся вокруг него электронов (электронной оболочки). Поскольку объекты микромира не подчиняются законам классической механики и принципиально не возможно определить траекторию движения электрона, в квантовой механике понятие орбиты заменено понятием "орбиталь". Электронная орбиталь – это область околоядерного пространства, вероятность нахождения электрона в котором существенно отличается от нуля.

Важнейшими характеристиками орбитали являются граничная поверхность и функция радиального распределения вероятности нахождения электрона. Граничная поверхность орбитали определяет ее форму. Обычно граничная поверхность выбирается таким образом, чтобы она ограничивала околоядерное пространство с вероятностью нахождения электрона, равной 90%. Функция радиального распределения показывает вероятность нахождения электрона на разных удалениях от ядра. Для электронной орбитали основного состояния атома водорода граничная поверхность и функция радиального распределения вероятности имеют следующий вид.



В квантовой механике каждой орбитали ставится в соответствие так называемая волновая функция (ψ -функция, пси-функция). Сама по себе волновая функция не имеет физического смысла, но квадрат ее значения в какой-либо точке околоядерного пространства пропорционален вероятности нахождения электрона в бесконечно малом объеме, включающем эту точку (dV).

Волновые функции являются решениями волнового уравнения (Э. Шредингер², 1926 г.) – основного уравнения квантовой механики:

$$\hat{H}\psi = E \quad (1)$$

где: \hat{H} – оператор полной энергии (оператор Гамильтона, гамильтониан), E – полная энергия системы.

Кажущаяся простота уравнения исчезает при раскрытии гамильтониана, который включает кинетическую часть и потенциальную энергию электрона (U):

Глава написана совместно с д.х.н., профессором Шульгиным В.Ф.

¹ Резерфорд Э. (1871-1937) – английский физик. Один из основателей ядерной физики. Открыл α - и β -лучи, осуществил первое искусственное превращение одного элемента в другой. Нобелевская премия 1908 г.

² Шредингер Э. (1887-1961) – австрийский физик. Один из основоположников квантовой механики. Нобелевская премия 1933 г.

$$\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi + U\psi = E\psi \quad (2)$$

Решение уравнения Шредингера связано с колоссальными сложностями. Строго оно может быть решено только для одноэлектронных систем, например, для атома водорода. В то же время, решение уравнения Шредингера даже для столь простых систем привело к двум интересным следствиям:

1. Решения волнового уравнения имеют дискретный характер и представляют собой набор волновых функций и соответствующих им квантованных значений энергии атома.

2. Волновые функции включают целочисленные параметры, изменяющиеся на единицу - квантовые числа. Поэтому орбитали атомы водорода можно качественно описать с помощью набора квантовых чисел. Каждое квантовое число играет важную роль, обеспечивая квантование (дискретность) определенной физической величины.

▪ *Главное квантовое число* (n) - определяет энергию орбитали и среднюю удаленность электрона от ядра. Принимает значения 1,2,3,4 Соответственно этому электронная оболочка атома разбивается на ряд энергетических уровней (K,L,M,N...), расположенных на разных удалениях от ядра. Минимальную энергию имеет первый уровень. Энергия состояния, соответствующего ионизации атома (удаление электрона на бесконечное расстояние от ядра, $n = \infty$) принята за ноль.

▪ *Орбитальное квантовое число* (ℓ) - пробегает ряд значений от 0 до $n-1$ (при фиксированном n) и определяет орбитальный момент количества движения электрона, а фактически форму орбитали. Для многоэлектронных атомов ℓ влияет также на энергию орбитали. Вследствие этого каждый энергетический уровень включает ряд подуровней с разными значениями орбитального квантового числа и орбиталями разной формы (s, p, d, f...).

▪ *Магнитное орбитальное квантовое число* (m_ℓ) - пробегает ряд значений от $-\ell$ до $+\ell$ и квантует проекцию орбитального момента электрона на одну из осей, определяя число орбиталей для каждого подуровня.

s-Подуровень содержит только одну орбиталь ($\ell = 0, m_\ell = 0$) сферической формы. p-Подуровень представлен тремя гантелевидными орбиталями, ориентированными по осям прямоугольной системы координат (p_x, p_y, p_z). (рис. 3.1).

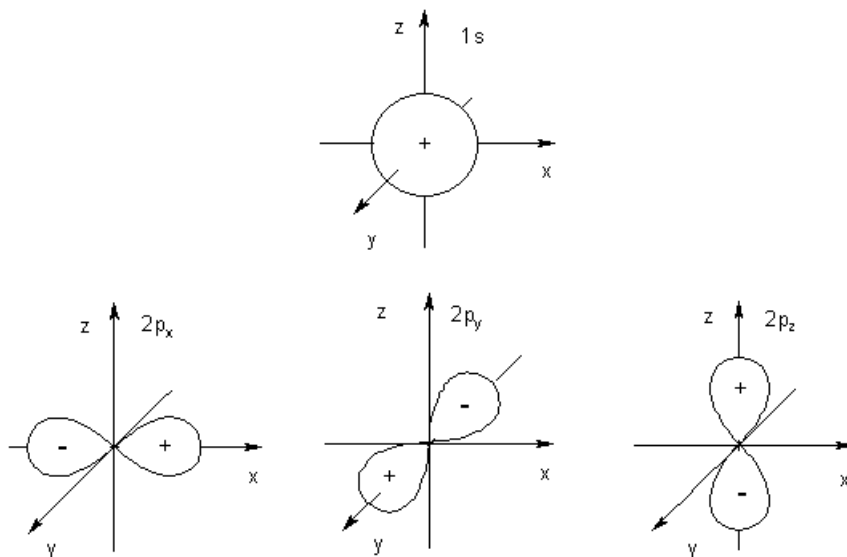


Рис. 3.1. Форма граничной поверхности s- и p-орбиталей. Указаны также математические знаки соответствующих волновых функций

Рассмотренные квантовые числа квантуют физические характеристики электронных орбиталей как областей пространства, в которых разрешено находиться электронам. Естественно, что, заняв ту или иную орбиталь, электрон автоматически принимает ее квантовые числа. Кроме этого, электрон имеет два собственных квантовых числа - спиновое и магнитное спиновое.

▪ *Спиновое квантовое число* (s) квантует собственный вращательный момент количества движения элементарной частицы. Для электрона $s = 1/2$. Магнитное спиновое квантовое число (m_s) определяет проекцию собственного вращательного момента движения элементарной частицы на одну из осей и пробегает ряд значений от $-s$ до $+s$. Для электрона магнитное спиновое квантовое число имеет

два значения: $-1/2$ (\downarrow -спин) и $+1/2$ (\uparrow -спин).

Как уже отмечалось, строгое решение уравнения Шредингера возможно только для одноэлектронных атомных частиц. По этой причине для описания электронных оболочек многоэлектронных атомов приходится прибегать к ряду упрощений и приближений.

1. Принцип водородоподобного атома. Согласно этому принципу, электронную оболочку многоэлектронного атома можно описать набором орбиталей и квантовых чисел, аналогичным рассчитанным для атома водорода.

2. Принцип минимальной энергии - электроны заполняют орбитали в порядке увеличения их энергии. Последовательность увеличения энергии электронных орбиталей регламентируется *правилами Клечковского*¹:

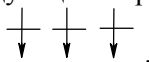
- ✓ энергия орбиталей возрастает в порядке увеличения суммы главного и орбитального квантовых чисел ($n+\ell$);
- ✓ при равных значениях ($n+\ell$) энергия орбиталей увеличивается с увеличением главного квантового числа.

В соответствии с правилами Клечковского энергия орбиталей будет увеличиваться в следующем ряду:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f < 5d \dots$$

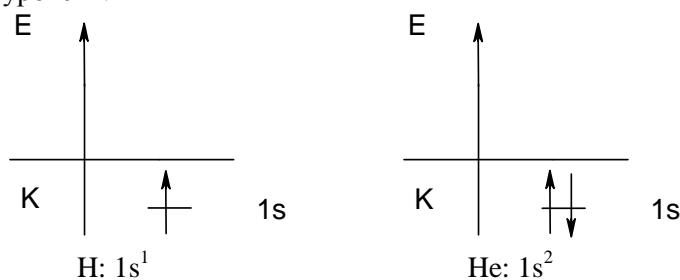
3. Принцип запрета Паули² - невозможно существование двух электронов с одинаковым набором квантовых чисел. Отсюда следует, что электроны, расположенные на одной орбитали, могут различаться только значением спинового квантового числа, поскольку n , ℓ и m_ℓ являются характеристикой орбитали и автоматически передаются ее электронам, а спиновое квантовое число электрона фиксировано ($s = 1/2$). Поскольку спиновое магнитное квантовое число электрона принимает два значения, на одной орбитали могут одновременно находиться только два электрона с разной ориентацией спина. Наличие у электрона спина и его ориентация передается в электронных формулах стрелкой: \uparrow -спин ($m_s = +1/2$) - ; \downarrow -спин ($m_s = -1/2$) - . Во внешнем магнитном поле состояние с \uparrow -спином имеет меньшую энергию. В отсутствие магнитного поля энергия состояний с \uparrow - и \downarrow -спином одинакова.

4. Правило Гунда³ - при заполнении энергетического подуровня электроны стремятся занять максимальное число орбиталей, ориентируя спин параллельно. Например, при реализации конфигурации p^3 электроны заполняют орбитали следующим образом:



Исходя из рассмотренных принципов, рассмотрим строение электронных оболочек атомов элементов малых периодов периодической системы. Именно эти периоды представляют наибольший интерес для химиков-органиков, поскольку включают основные элементы-органогены (H, C, N, O, P, S).

Первый период представлен двумя элементами - водородом и гелием, у которых заполняется первый энергетический уровень.



При составлении электронной формулы атома или другой атомной частицы числом указывается главное квантовое число, буквой - орбитальное квантовое число и верхним индексом - число электронов на подуровне.

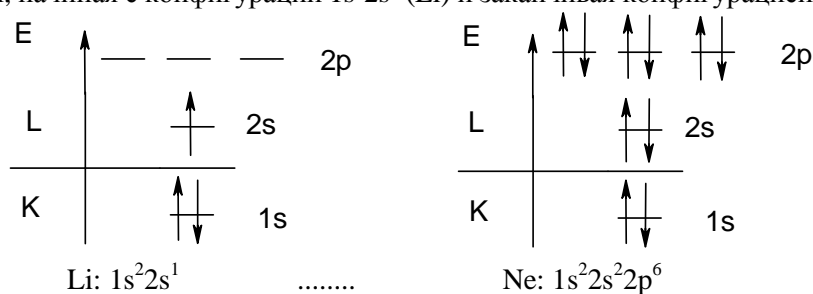
Поскольку емкость первого уровня ограничена двумя электронами, следующий элемент - литий начинает второй период, у элементов которого происходит последовательное заполнение второго энер-

¹ Клечковский В. (1900-1972) – советский агрохимик. Основные исследования связаны с внедрением метода меченых атомов в агрохимию. Теоретические работы по явлению периодичности.

² Паули В. (1900-1958) – швейцарский физик-теоретик. Один из создателей квантовой механики и теории поля. Предсказал существование нейтрино. Нобелевская премия по физике 1945 г.

³ Гунд (Хунд) Ф. (р.1896) – немецкий физик. Фундаментальные исследования в области квантовой механики, магнетизма и квантовой химии. Один из создателей метода МО, ввел понятие о σ - и π -связях.

гетического уровня, начиная с конфигурации $1s^2 2s^1$ (Li) и заканчивая конфигурацией $1s^2 2s^2 2p^6$ (Ne).



Аналогичным образом происходит заполнение s и p-подуровней третьего энергетического уровня у элементов третьего периода (начиная с натрия и заканчивая аргоном): Na: $KL3s^1$; Ar: $KL3s^2 3p^6$.

Далее следовало бы ожидать заполнения орбиталей 3d-подуровня. Однако у элементов четвертого периода начинается заполнение четвертого уровня, поскольку энергия 4s-подуровня ниже, чем энергия 3d-орбиталей – K: $KLM4s^1$; Ca: $KLM4s^2$. После заполнения 4s-орбитали, в соответствии правилами Клечковского, начинается заполнение 3d-подуровня. Поскольку d-подуровень вмещает 10 электронов, этот процесс охватывает 10 элементов (от скандия до цинка).

3.2. ОСНОВЫ КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

➤ **Химическая связь** – это результат электростатического взаимодействия ядер и электронов, приводящего к образованию устойчивой совокупности атомов – молекулярных частиц или атомных агрегатов.

Движущей силой образования химической связи является стремление системы к минимуму энергии при достижении завершённой электронной оболочки инертного газа (s^2 или $s^2 p^6$). В зависимости от способа приближения системы атомных частиц к устойчивому состоянию различают три типа химической связи: ковалентную, ионную и металлическую. В теории химической связи обычно рассматривают также силы межмолекулярного взаимодействия (силы Ван-дер-Ваальса¹), являющиеся по своей сути физическим взаимодействием, и водородную связь, лежащую на границе физического и химического взаимодействия.

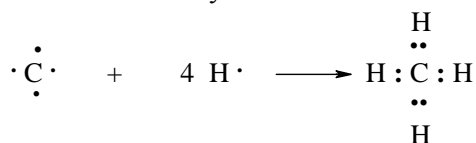
С развитием квантово-механических представлений в теории химической связи сложились два метода описания ковалентной связи: *метод валентных связей* (метод ВС) и *метод молекулярных орбиталей* (метод МО).

Согласно методу ВС атомы, составляющие молекулу, сохраняют свою индивидуальность, а химические связи возникают в результате взаимодействия их валентных электронов и валентных орбиталей. Метод МО рассматривает молекулу как единое образование, в котором каждый электрон принадлежит частице в целом и движется в поле всех ее ядер и электронов. Методы ВС и МО, несмотря на существенные различия в подходах к описанию молекул, хорошо дополняют друг друга. Во многих случаях они приводят в конечном итоге к одинаковым результатам.

3.2.1. Основные положения метода валентных связей

Ковалентная связь реализуется за счет образования общей электронной пары при перекрывании электронных орбиталей взаимодействующих атомов. Выделяют два механизма образования общей электронной пары – *обменный* и *донорно-акцепторный*.

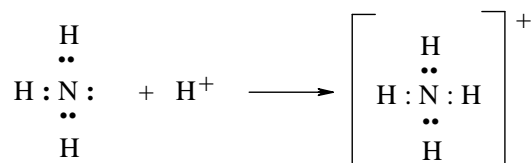
▪ При реализации *обменного механизма* каждый из взаимодействующих атомов предоставляет на образование общей электронной пары неспаренный электрон, занимающий валентную орбиталь. По данному механизму образованы связи в молекуле метана.



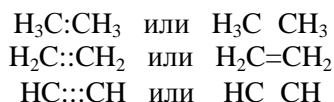
▪ При образовании ковалентной связи по *донорно-акцепторному механизму* один из атомов выступает в качестве *донора*, предоставляя в общее пользование неподеленную пару электронов, распо-

¹ Ван-дер-Ваальс Я. (1837-1923) – нидерландский физик. Ввел уравнение состояния для реальных газов и жидкостей, учитывающее межмолекулярное взаимодействие. Нобелевская премия по физике 1910 г.

ложенную на одной из его валентных орбиталей. Второй атом - *акцептор* - предоставляет на образование связи вакантную орбиталь, принимая на нее электронную пару партнера-донора. По донорно-акцепторному механизму образуется связь N-H при протонировании аммиака и аминов.



- **По числу общих электронных пар**, связывающих атомы, различают *простые*, *двойные* и *тройные* связи.



- **По характеру перекрывания** взаимодействующих орбиталей в органической химии выделяют два типа ковалентной связи: *-связь*, при образовании которой перекрывание орбиталей происходит вдоль линии связи (линии, соединяющей ядра взаимодействующих атомов); *-связь*, при образовании которой перекрывание орбиталей происходит в плоскости, содержащей линию связи (боковое перекрывание).



- ❖ **Характеристики связи.** Важнейшими физическими характеристиками химической связи являются ее энергия и длина.

➤ **Энергия химической связи** – это количество энергии, необходимое для ее разрыва.

Такое же количество энергии выделяется при образовании связи. Так, энергия диссоциации молекулы водорода составляет 435 кДж/моль. Соответственно, $E_{\text{H-H}} = 435$ кДж/моль.

➤ **Длина связи** – расстояние между ядрами химически связанных атомов.

Она измеряется в нм (нанометр, $1 \cdot 10^{-9}$ м) или пм (пикометр, $1 \cdot 10^{-12}$ м). Энергии и длины основных связей в молекулах органических соединений приведены в табл. 3.1.

Таблица 3.1

Энергии и длины связей в органических молекулах

Связь	Энергия, кДж/моль	Длина, пм
C C	330-360	151-154
C=C	590-640	134
C C	810-840	120
C H	402-455	107-110
C O	350-381	136-143
C=O	680-760	115-122
C N	270-314	133-148
C=N	598-616	128
C N	650-896	116
C S	260-276	175-181

Длина неполярной или малополярной связи примерно равна сумме ковалентных радиусов атомов.

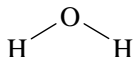
$$\ell_{\text{A-B}} = r_{\text{A}} + r_{\text{B}} \quad (3)$$

Значения ковалентных радиусов для каждого элемента сильно зависят от его состояния в молекуле и ближайшего окружения, например, для углерода ковалентный радиус зависит от состояния гибридизации

Элемент	$\text{C}(sp^3)$	$\text{C}(sp^2)$	$\text{C}(sp)$	N	O	H
г, пм	77	67	60	70	66	33-37

➤ **Валентный угол** – угол между условными линиями, соединяющими ядра химически связанных атомов (линиями связи).

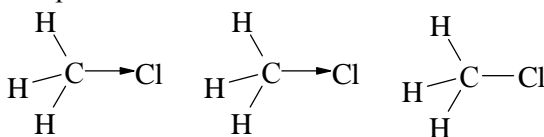
Например, молекула воды имеет угловую форму с валентным углом НОН 104,5° и длиной связи О–Н 96 пм.



Энергия, необходимая для полной диссоциации молекулы, т.е. для осуществления процесса $\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H} + \text{O}$, составляет 924 кДж/моль. Поэтому энергия связи ОН равна 462 кДж/моль.

• **Полярность ковалентной связи.** В том случае, когда ковалентная связь образуется атомами с одинаковой электроотрицательностью, общая электронная пара в равной мере принадлежит партнерам. Такая связь называется *ковалентной неполярной*. Если же атомы, образующие связь, отличаются по электроотрицательности, общая электронная пара смещена к атому с большей электроотрицательностью. Образующаяся связь называется *ковалентной полярной*.

Вследствие несимметричного распределения электронной плотности двухатомные молекулы с ковалентной полярной связью представляют собой *диполи* – электронейтральные частицы, центры тяжести положительного и отрицательного заряда в которых не совпадают. При написании формул полярность ковалентной связи передают несколькими способами.

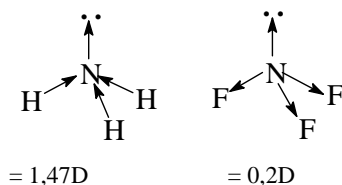


■ Количественной характеристикой полярности связи является ее *дипольный момент*, точнее электрический момент диполя.

$$= q_e \ell \quad (4),$$

где: q_e – заряд электрона, ℓ – длина связи.

Единицей измерения дипольного момента является Кл·м (СИ) или внесистемная единица – Дебай ($D = 3,34 \cdot 10^{-30}$ Кл·м). Дипольный момент молекулы определяется как векторная сумма дипольных моментов ее связей и неподеленных электронных пар. Вследствие этого молекулярные частицы, имеющие одинаковую форму, но разные связи, могут сильно отличаться полярностью, например:



■ Количественной мерой способности атома к оттягиванию электронов при образовании химических связей, является *электроотрицательность* (χ). Электроотрицательность – величина условная и не поддается строгому экспериментальному определению. В настоящее время существует около 20 шкал электроотрицательности. Чаще всего используется относительная шкала электроотрицательности элементов, предложенная Л. Полингом¹.

Для типических элементов в периодах наблюдается монотонное увеличение электроотрицательности, например: Li 1,0; Be 1,5; B 2,0; C 2,5; N 3,0; O 3,5; F 4,0. В то же время в пределах группы с увеличением порядкового номера наблюдается немонотонность изменения электроотрицательности (вторичная периодичность), например: Li 1,0; Na 0,9; K 0,8; Rb 0,8; Cs 0,7. Причиной проявления вторичной периодичности является немонотонность увеличения радиуса атома с увеличением числа электронных оболочек.

Электроотрицательность элемента, а, следовательно, и полярность его связей зависит от его валентного состояния и типа гибридизации, например:

Элемент	$C(sp^3)$	$C(sp^2)$	$C(sp)$	$N(sp^3)$	$N(sp^2)$
	2,5	2,75	3,2	3,51	3,74

¹ Полинг Л. (1901-1994) – американский физик и химик. Основные исследования посвящены строению молекул и химической связи. Один из разработчиков метода валентных связей, в т. ч. теории резонанса. Исследование структуры белков, нуклеиновых кислот. Лауреат Нобелевской премии по химии (1954 г.) и Нобелевской премии мира (1962 г.).

• **Поляризуемость.** Важной характеристикой ковалентной связи, в значительной мере определяющей ее реакционную способность, является *поляризуемость* – способность связи изменять полярность (перераспределять электронную плотность) под действием внешнего электростатического поля, источником которого могут служить катализатор, реагент, растворитель и т.д. Наведенный диполь частицы связан с напряженностью внешнего поля простым соотношением $\mu = E$. Коэффициент пропорциональности является количественной характеристикой поляризуемости.

❖ **Насыщаемость и направленность ковалентной связи.** Ковалентная связь обладает двумя важнейшими свойствами: насыщаемостью и направленностью. Насыщаемость ковалентной связи заключается в том, что атомы способны к образованию конечного числа ковалентных связей. Причиной насыщаемости ковалентной связи является ограниченное число валентных орбиталей атома, необходимых для образования связей как по обменному, так и по донорно-акцепторному механизму.

Количественно насыщаемость ковалентной связи характеризуется *ковалентностью*. Ковалентность (структурная валентность) равна числу ковалентных связей, образованных атомом.

Зная число орбиталей на валентных электронных уровнях, можно рассчитать *максимальную теоретически возможную валентность* для элементов разных периодов. У атомов элементов первого периода на валентном (первом) уровне находится только одна орбиталь (1s), поэтому водород во всех своих соединениях, в том числе и органических, одновалентен. Гелий, атом которого имеет полностью заверченный первый уровень, химических соединений не образует. У элементов второго периода валентным является второй энергетический уровень, содержащий четыре орбитали - 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z. По этой причине максимальная ковалентность элементов второго периода, например, азота равна четырем.

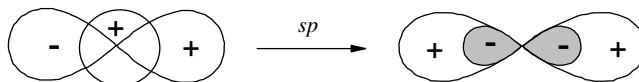


Следует отметить, что, если не считать водород, углерод является единственным элементом, для которого число валентных электронов совпадает с числом валентных орбиталей. Это позволяет ему образовывать прочные углеродные скелеты линейного или циклического, также и разветвленного строения, составляющие основу органических молекул.

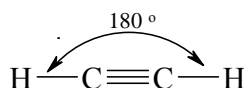
Направленность ковалентной связи обусловлена стремлением атомов образовывать связи в направлении наибольшего перекрытия орбиталей, что обеспечивает максимальный выигрыш энергии. Это приводит к тому, что молекулы, образованные с участием ковалентных связей, имеют строго определенную форму.

❖ **Гибридизация.** Поскольку форму большинства молекул нельзя объяснить образованием ковалентных связей с участием стандартного набора атомных орбиталей, Л. Полинг разработал теорию гибридизации атомных орбиталей. Согласно этой теории процесс образования молекулярной частицы сопровождается выравниванием ковалентных связей за счет процесса гибридизации атомных орбиталей, который можно представить как смешивание волновых функций атомных орбиталей с образованием нового набора эквивалентных орбиталей. Сам по себе процесс гибридизации требует затраты энергии, но образование связей с участием гибридных орбиталей энергетически выгодно, поскольку обеспечивает более полное перекрытие электронных облаков и минимальное отталкивание электронных пар.

▪ Наиболее простой является *sp-гибридизация*, которая реализуется при смешивании волновых функций s- и одной p-орбитали.

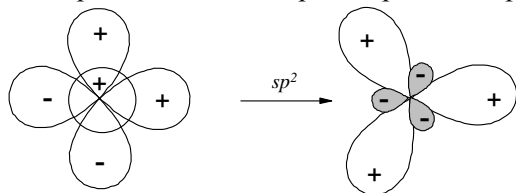


Образующиеся *sp*-гибридные орбитали ориентированы по одной оси в разные стороны, поэтому угол между связями, образованными с участием данных орбиталей составляет 180°. *sp*-Гибридизация атомов углерода реализуется в молекулах органических соединений при образовании тройных связей (алкины и нитрилы).

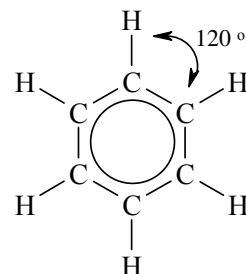
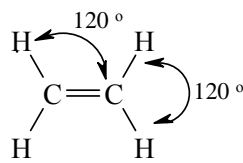


▪ Участие в гибридизации s- и двух p-орбиталей приводит к образованию трех гибридных ор-

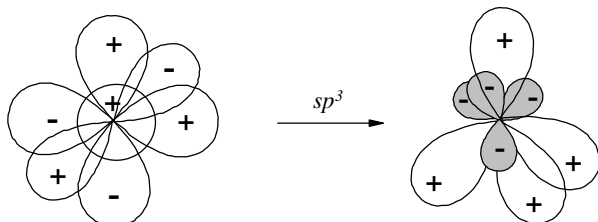
биталей (sp^2 -гибридизация), ориентированных от центра к вершинам правильного треугольника.



Валентный угол между связями, образованными с участием гибридных орбиталей данного типа составляет 120° . sp^2 -Гибридизация атомов углерода реализуется в молекулах органических соединений при образовании двойных связей (алкены, альдеиды и т.п.), а также ароматических систем, например, молекулы бензола.



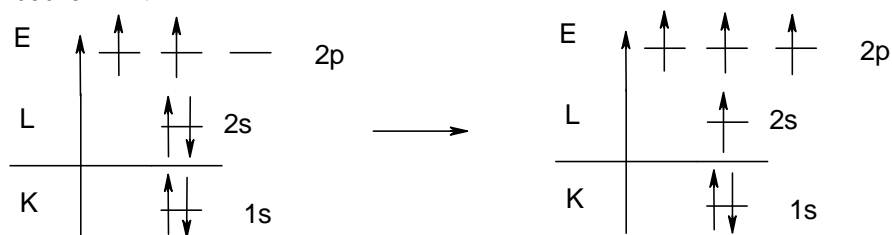
▪ sp^3 -Гибридизация приводит к образованию набора из четырех энергетически равноценных орбиталей, ориентированных друг по отношению к другу под углом $109,5^\circ$ от центра к вершинам тетраэдра.



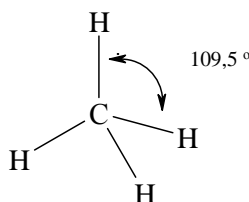
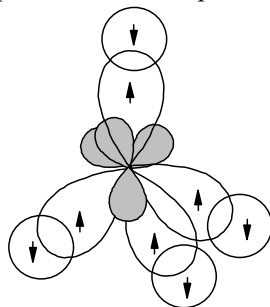
sp^3 -Гибридизация атомов углерода реализуется в молекулах предельных углеводородов (алканов) и их функциональных производных.

Рассмотрим в качестве примера строение некоторых молекул, образованных с участием sp^3 -гибридизованных орбиталей.

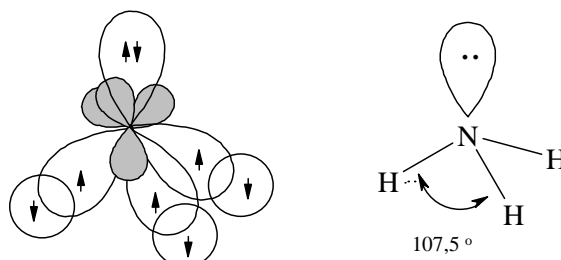
• **Молекула метана** – CH_4 . Из энергетической диаграммы атома углерода следует, что имеющих двух неспаренных электронов недостаточно для образования четырех ковалентных связей по обменному механизму, поэтому образование молекулы метана происходит с участием атома углерода в возбужденном состоянии.



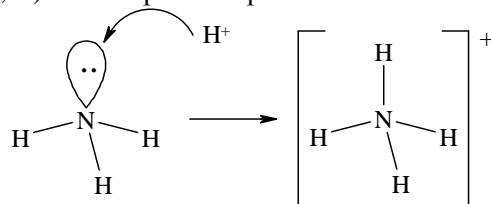
Равноценность связей и тетраэдрическая геометрия молекулы метана указывает на образование связей с участием sp^3 -гибридизованных орбиталей центрального атома.



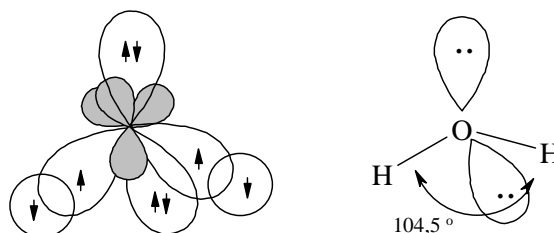
• **Молекула аммиака** – NH_3 . Атомные орбитали азота в молекуле аммиака также находятся в sp^3 -гибридизованном состоянии. Но поскольку только три орбитали задействованы в образовании связей азот-водород, а четвертая орбиталь содержит неподеленную электронную пару, молекула имеет пирамидальную форму. Отталкивающее действие неподеленной пары электронов приводит к уменьшению валентного угла от ожидаемого $109,5^\circ$ до $107,3^\circ$.



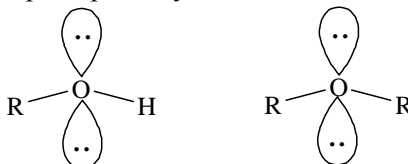
Наличие у атома азота неподеленной электронной пары позволяет ему образовать еще одну ковалентную связь по донорно-акцепторному механизму. Таким образом происходит образование молекулярного катиона аммония - NH_4^+ . Образование четвертой ковалентной связи приводит к выравниванию валентных углов ($109,5^\circ$) за счет равномерного отталкивания атомов водорода:



- **Молекула воды** – H_2O . Образование молекулы воды происходит с участием sp^3 -гибридных орбиталей атома кислорода, две из которых заняты неподеленными электронными парами и поэтому вклада в геометрию молекулы не вносят. Перекрывание одноэлектронных облаков двух гибридных орбиталей кислорода и $1s$ -орбиталей двух атомов водорода приводит к образованию угловой молекулы. Отталкивающее действие двух неподеленных пар электронов уменьшает валентный угол НОН до $104,5^\circ$.

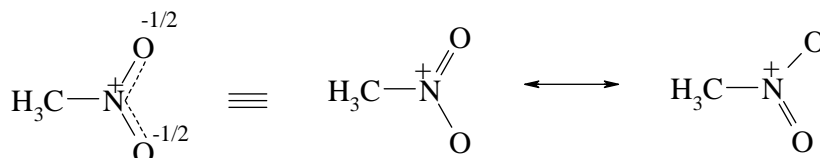


sp^3 -Гибридизация атома кислорода реализуется также в молекулах спиртов и простых эфиров.



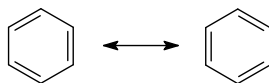
Рассмотренные примеры иллюстрируют преимущества метода ВС, в первую очередь, его наглядность и простоту описания строения молекул на качественном уровне. Присущи методу ВС и недостатки, в частности, он не позволяет объяснить образование делокализованных многоцентровых связей.

❖ **Резонансные структуры.** Для описания молекул с делокализованными связями метод ВС вынужден прибегать к специальному приему – *резонансу валентных схем*. Согласно концепции резонанса строение молекул с делокализованными связями передается не одной формулой, а наложением нескольких реально не существующих валентных схем (формул). Например, строение молекулы нитрометана, содержащей делокализованную трехцентровую связь, в методе ВС передается резонансом двух валентных схем.

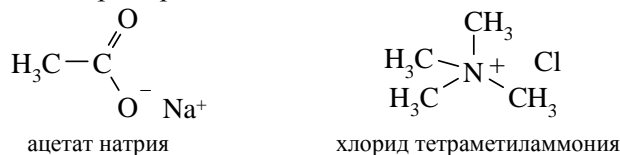


Находящиеся в резонансе валентные схемы содержат наряду с двойной связью азот-кислород т.н. *семиполярную связь*, которую можно рассматривать как комбинацию ковалентной и ионной связи.

Для описания молекулы бензола метод валентных связей вынужден прибегнуть к резонансу пяти канонических форм, наиболее важными из которых являются следующие:



❖ **Ионная связь.** Понятие об ионной связи используется в органической химии только при описании солеподобных соединений, например:



По этой причине мы не будем более подробно рассматривать особенности ионной связи, описание которой можно найти в соответствующих разделах учебников по общей и неорганической химии.

3.2.2. Метод молекулярных орбиталей

Как уже отмечалось, метод МО рассматривает молекулу как единое образование, в котором каждый электрон принадлежит частице и движется по молекулярным орбиталям в поле всех ядер и остальных электронов молекулы. Молекулярная орбиталь - это область пространства в молекуле, вероятность нахождения электрона в которой существенно отличается от нуля. В отличие от атомной орбитали (АО), молекулярная орбиталь (МО) многоцентрива и охватывает несколько ядер. Заполнение молекулярных орбиталей электронами происходит в порядке увеличения их энергии с соблюдением принципа запрета Паули и правила Гунда. Волновая функция МО () конструируется как линейная комбинация волновых функций АО (ψ_i):

$$\psi = \sum c_i \psi_i \quad (5).$$

Коэффициенты c_i определяются условием нормировки волновой функции, согласно которому вероятность нахождения электрона на заполненной орбитали равна единице:

$$\int |\psi|^2 dV = 1.$$

Атомные орбитали, пригодные для составления МО, должны иметь близкую энергию, одинаковую симметрию и перекрываться в заметной степени. При этом число полученных МО равно числу исходных АО.

Различают три типа молекулярных орбиталей: *связывающие*, *разрыхляющие* (антисвязывающие) и *несвязывающие*. Связывающие МО имеют энергию, меньшую по сравнению с исходными атомными орбиталями. Их заполнение стабилизирует молекулу. Разрыхляющие молекулярные орбитали имеют энергию более высокую по отношению к исходным АО. Заполнение электронами разрыхляющих МО ведет к дестабилизации частицы. Несвязывающие МО локализованы на отдельных атомах и фактически представляют собой атомные орбитали, перенесенные в молекулу без изменения. По симметрии МО разделяют на (симметричные относительно линии связи) и (антисимметричные относительно линии связи).

Для иллюстрации принципов метода МО рассмотрим электронное строение молекулы водорода и других двухатомных молекулярных частиц, образованных элементами первого периода. В качестве базисного набора АО будем использовать 1s-орбитали, линейные комбинации волновых функций которых дадут σ -функции двух молекулярных орбиталей:

$$\begin{aligned} \psi_+ &= c_1 \psi_{1sA} + c_2 \psi_{1sB} \\ &= c_3 \psi_{1sA} - c_4 \psi_{1sB} \end{aligned} \quad (6)$$

Примем для простоты, что $c_1 = c_2 = c_3 = c_4 = 1$. Тогда,

$$\begin{aligned} \psi_+ &= \psi_a + \psi_b \\ \psi_- &= \psi_a - \psi_b \end{aligned} \quad (7)$$

На рис. 3.2 приведены кривые волновых функций ψ_a и ψ_b (пунктирная линия) и кривая молекулярной волновой функции ψ_+ (сплошная линия). Чтобы найти значения последней достаточно сложить значения ψ_a и ψ_b , отвечающие каждой точке. Как следует из рисунка, для областей отрицательных значений координаты z_a и z_b практически совпадают с кривой ψ_+ , а в пространстве между ядрами атомов водорода ψ_+ больше нуля при любых значениях z . Поскольку

$$\psi_{+}^2 = \psi_a^2 + \psi_b^2 + 2\psi_a\psi_b > \psi_a^2 + \psi_b^2, \quad (8)$$

вероятность нахождения электронов между ядрами, определяемая значением ψ_{+}^2 , будет больше, если электроны будут располагаться на орбитали ψ_{+} , чем, если каждый из них находился бы на одной из атомных орбиталей. Соответственно возрастает плотность отрицательного заряда между ядрами, что приводит к сближению ядер. В результате молекулярные орбитали, являющиеся суммой атомных орбиталей, характеризуются более низкой энергией, чем комбинируемые атомные орбитали. Заселение таких орбиталей электронами стабилизирует образующуюся молекулу.

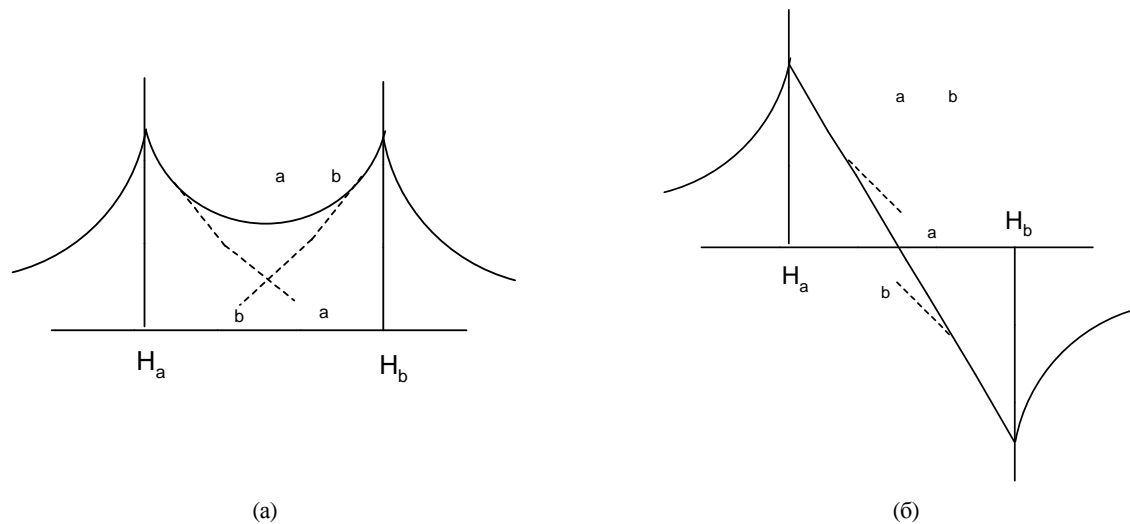


Рис. 3.2. Волновые функции ψ_a , ψ_b и ψ_{+} (а) и ψ_a , ψ_b и ψ_{-} (б)

Для молекулярной орбитали ψ_{-} значение ψ_b следует брать со знаком минус, в результате чего для точки, равно удаленной от ядер атомов H_a и H_b , значение ψ_{-} становится равным нулю, плотность электронного облака между ядрами понижается, а энергия системы при расположении электронов на ψ_{-} -орбитали увеличивается, что влечет за собой дестабилизацию частицы.

Форма граничной поверхности полученных МО и энергетическая диаграмма молекулы имеют следующий вид.

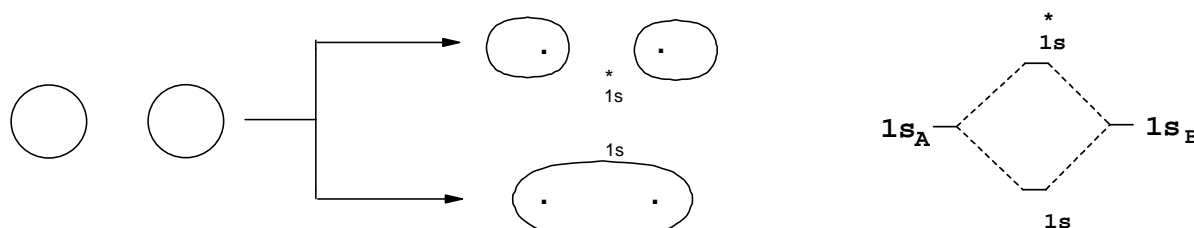


Рис. 3.3. Молекулярные орбитали и энергетическая диаграмма двухатомной молекулы, образованной элементами первого периода

По аналогии с σ -связями в методе ВС, молекулярные орбитали, симметричные относительно линии связи обозначаются символом σ . Нижним индексом указывают участвующие в их образовании АО. Справа сверху указывается тип орбитали (σ , π , π^* или σ^*). Часто используют упрощенные обозначения: σ , π , π^* . МО, антисимметричные относительно линии связи, обозначают символом σ^* . При переходе через линию связи МО данного типа меняют математический знак на противоположный.

Разместив на МО электроны, получим электронные формулы соответствующих молекулярных частиц. Для качественной характеристики устойчивости молекул в методе МО используется кратность связи (КС), которую рассчитывают как половину разности числа связывающих и разрыхляющих электронов. Кратность связи увеличивается при увеличении устойчивости молекулы. Частицы, для которых $КС = 0$, не существуют.

Из полученных данных видно, метод молекулярных орбиталей позволяет описать не только двухэлектронные но и одноэлектронные связи. Кроме этого, метод МО более адекватно отражает физические свойства молекул, в частности он объясняет парамагнетизм молекулы кислорода, в то время как согласно методу ВС молекула кислорода должна быть диамагнитной. Однако метод молекулярных орбиталей несколько проигрывает методу валентных схем в наглядности. Тем не менее метод МО широко используется в современной органической химии, особенно в последние годы, в связи с

быстрым прогрессом вычислительной техники.

Таблица 3.2

Кратность связи и магнитное поведение некоторых частиц, соответствующих элементам первого периода

Частица	Электронная формула	КС	Магнитное поведение
H_2^+	$(1s)^1$	1/2	парамагнетик
H_2	$(1s)^2$	1	диамагнетик
H_2	$(1s)^2(1s^*)^1$	1/2	парамагнетик
He_2^+	$(1s)^2(1s^*)^1$	1/2	парамагнетик
He_2	$(1s)^2(1s^*)^2$	0	частица не устойчива

Рассмотрим в качестве иллюстрации возможностей метода молекулярных орбиталей результаты расчета несколько относительно простых молекул.

На рис. 3.4 приведена энергетическая диаграмма и контуры МО, полученных при расчете молекулы метана расширенным методом Хюккеля¹ в программном пакете HyperChem 4.5. Близкие по форме МО дают и другие полуэмпирические методы расчета, например mndo, AM1, а также неэмпирический метод расчета (ab initio). Однако энергии молекулярных орбиталей, полученные разными методами существенно отличаются.

Как видно из рисунка, расчет в рамках метода МО дает несколько неожиданный результат. Дело в том, что вместо ожидаемого для sp^3 -гибридизации атома углерода набора из четырех эквивалентных связывающих МО получена одна сильно связывающая МО с энергией, равной $-24,56$ эВ или 2320 кДж/моль (1 эВ на молекулу тождественно $96,452$ кДж/моль) и три эквивалентные по энергии (вырожденные) связывающие МО с энергией $-15,52$ эВ. В то же время, существование в молекуле метана двух отличающихся по энергии уровней, занятых электронами, подтверждается фотоэлектронным спектром, в котором наблюдаются два пика, отвечающие потенциалу ионизации около 13 и 23 эВ. Интересно, что расчеты дают очень близкие величины для энергии связывающих орбиталей молекулы. Таким образом приходится признать, что несмотря на то, что метод ВС дает более четкое и правильное описание формы молекулы, метод МО позволяет более точно определить ее энергетические характеристики.

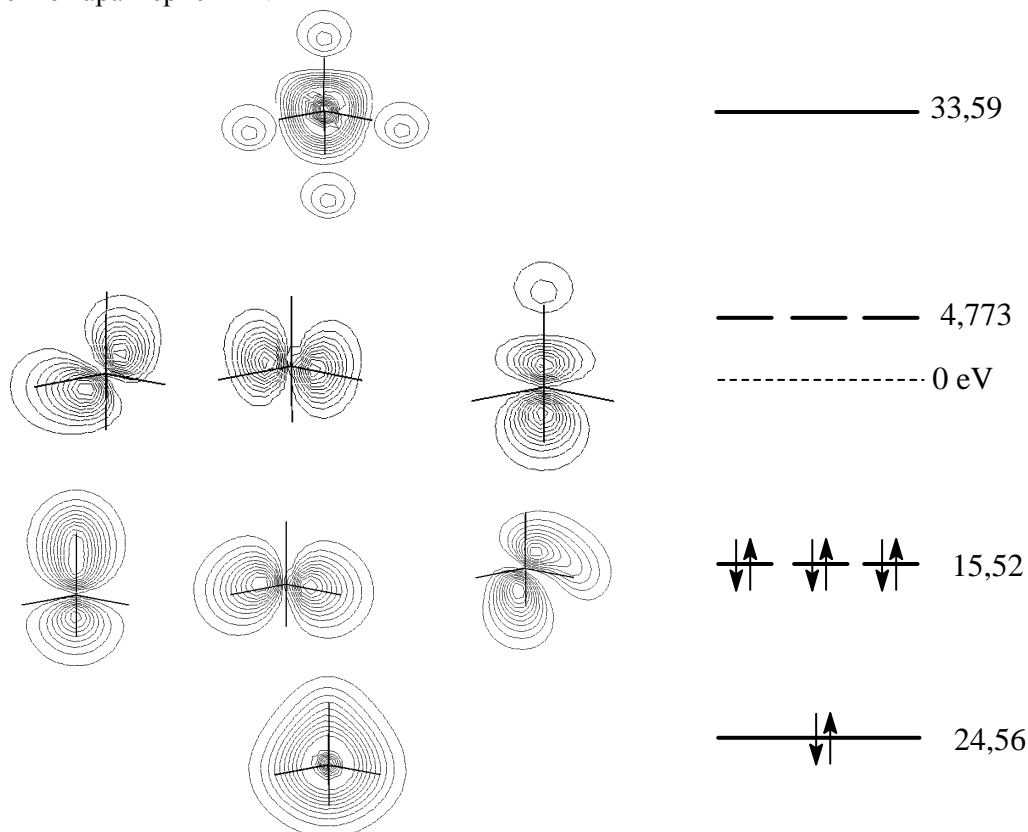


Рис. 3.4. Энергетическая диаграмма и проекции контуров МО молекулы метана

¹ Хюккель Э. (1896-1980) – немецкий физик и химик-теоретик. Совместно с П. Дебаем создал теорию сильных электролитов. Разработал правила ароматичности.

На рис. 3.5 и 3.7 представлены энергетические диаграммы молекул этилена и ацетилена, полученные при расчете по методу АМ-1.

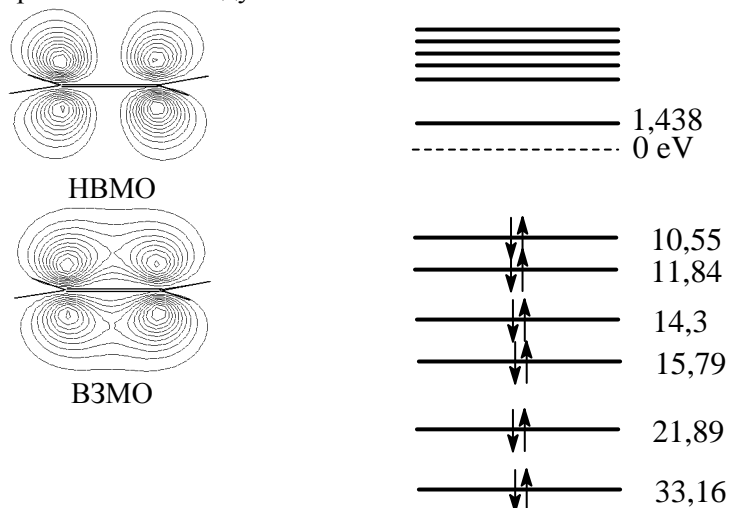


Рис. 3.5. Энергетическая диаграмма и контуры граничных молекулярных орбиталей молекулы этилена

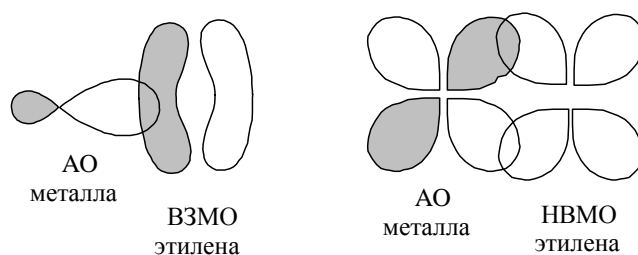


Рис. 3.6. Взаимодействие граничных орбиталей этилена с орбиталями катиона металла при образовании π -комплекса

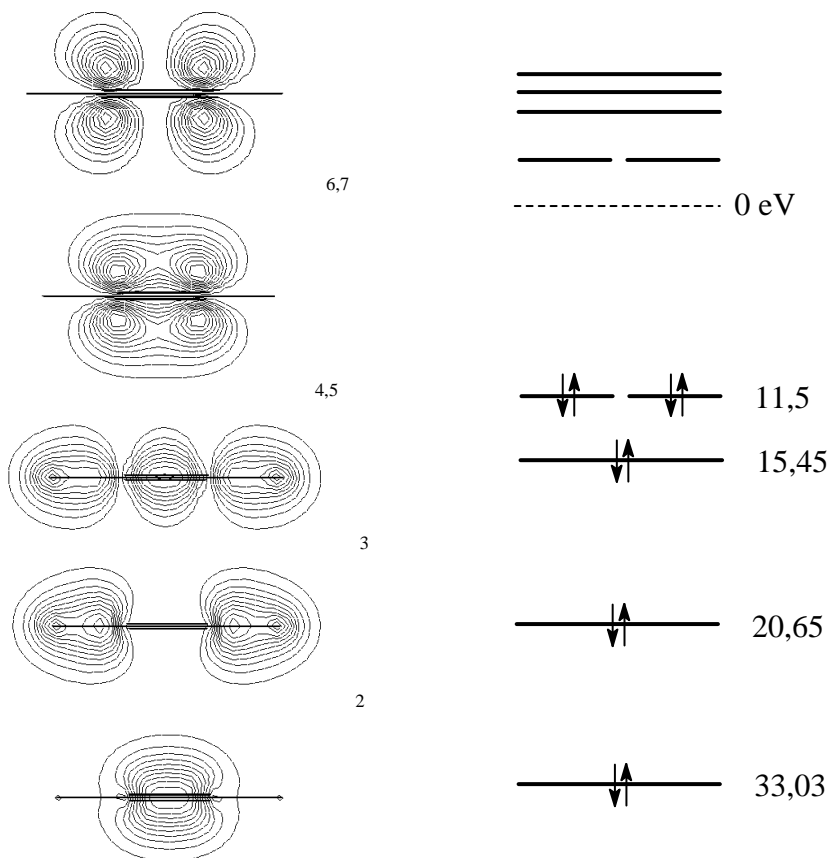


Рис. 3.7. Энергетическая диаграмма и контуры МО молекулы ацетилена (три последние разрыхляющие МО не показаны)

Как видно из рис. 3.5, молекула этилена имеет более сложный энергетический спектр по срав-

нению с молекулой метана, что вызвано большим числом исходных атомных орбиталей. Но описание особенностей электронного строения данной и других молекул можно сильно упростить, рассматривая не все, а только высшую занятую (ВЗМО) и низшую вакантную МО (НВМО). Эти орбитали часто называют граничными, и именно они в первую очередь определяют реакционную способность молекулярной частицы. Реакции, идущие с присоединением электрона к молекуле этилена или атака на двойную связь нуклеофильного реагента будут направлены на НВМО. В то же время атака электрофильного реагента будет направлена на ВЗМО. Особенно ярко это видно при образовании комплексов этилена с катионами переходных металлов, в которых этилен, с одной стороны, выступает в качестве донора электронной пары ВЗМО, а с другой стороны, является акцептором пары d-электронов металла за счет НВМО (рис. 3.6).

Метод граничных орбиталей был впервые предложен К. Фукуи¹ в 1952 г. и в настоящее время широко применяется для описания и прогнозирования реакционной способности органических соединений.

ВЗМО молекулы ацетиленов имеют более низкую энергию (-11,5 эВ), по сравнению с ВЗМО этилена (-10,55 эВ), поэтому можно ожидать, что к действию электрофильных реагентов тройная связь будет более устойчива, нежели двойная. Экспериментально это подтверждается для большинства электрофильных реагентов, хотя имеются исключения.

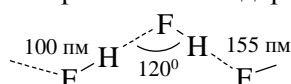
Таким образом, очевидно, что метод молекулярных орбиталей не только более точно описывает энергетические свойства молекул, по сравнению с методом валентных связей, но позволяет также прогнозировать реакционную способность молекулярной частицы.

3.2.3. Водородная связь, межмолекулярное взаимодействие

❖ Водородная связь

➤ **Водородной связью** называется электростатическое взаимодействие атома водорода, связанного с сильно электроотрицательным элементом, с другими атомами.

Водородные связи образует атом водорода, связанный с атомом фтора, кислорода или азота. Электроотрицательность других элементов недостаточна для того, чтобы заставить образовать прочную водородную связь связанный с ними атом водорода. Механизм образования водородной связи рассмотрим на примере взаимодействия молекул фтороводорода. Высокая электроотрицательность атома фтора приводит к тому, что связь водород-фтор в данной молекуле сильно полярна и общая пара электронов смещена к фтору $\text{H}-\text{F}$. Поскольку у атома водорода отсутствует внутренняя электронная оболочка, оттягивание его валентного электрона почти полностью обнажает ядро, представляющего собой элементарную частицу - протон. По этой причине сильно поляризованный атом водорода обладает очень мощным электростатическим полем, за счет которого он притягивается к атому фтора другой молекулы фтороводорода с образованием водородной связи:



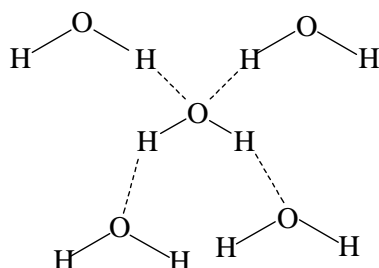
Водородной связи присущи следующие особенности:

1. Водородная связь является насыщаемой. Атом водорода образует лишь одну водородную связь; его партнеры могут участвовать в образовании нескольких водородных связей.
 2. Водородная связь является направленной. Фрагмент $\text{X}-\text{H} \cdots \text{Y}$ обычно линейный, хотя в некоторых случаях может быть и угловым, но при этом величина валентного угла не сильно отличается от 180° .
 3. Энергия водородной связи невелика (8-40 кДж/моль) и представляет величину того же порядка, что и энергия межмолекулярного взаимодействия. Прочность водородной связи тем выше, чем больше электроотрицательность партнера атома водорода. Так энергия связи $\text{H}-\text{F}$ составляет 25-40 кДж/моль, связи $\text{H}-\text{O}$ - 19-21 кДж/моль, связей $\text{N}-\text{H}$ и $\text{S}-\text{H}$ - около 8 кДж/моль.
 4. Водородная связь асимметрична: во фрагментах $\text{X}-\text{H} \cdots \text{X}$ длина связи $\text{H} \cdots \text{X}$ больше длины $\text{H}-\text{X}$.
- Водородная связь более длинная по сравнению с ковалентной и имеет меньшую энергию. Тем не менее, она оказывает очень большое влияние на физические свойства веществ, значительно увеличивая их температуры плавления и кипения. Так, фтороводород имеет т. пл. -83°C и т. кип. $+20^\circ\text{C}$, в то время как его ближайший аналог - хлороводород плавится при -114°C и кипит при -85°C . Фак-

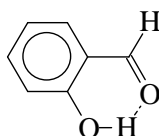
¹ Фукуи К. (р.1918) – японский химик. Основные работы в области квантовой химии. Разработал теорию граничных орбиталей. Применил ее к изучению переходных комплексов и каталитическим реакциям. Нобелевская премия 1981 г.

тически, за счет водородных связей, фтороводород представляет собой полимер, который начинает частично диссоциировать только при температуре, близкой к температуре кипения. Но даже в газовой фазе фтороводород существует в виде малых ассоциатов молекул, в основном в виде димеров. В виде мономерных молекул фтороводород существует только при температурах выше 90 °С. Очень прочные водородные связи образует молекула воды, окруженная в кристаллическом состоянии (лед) четырьмя соседями.

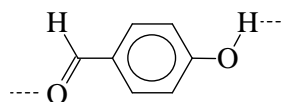
Трехмерная сетка водородных связей, построенная из тетраэдров, существует и в жидкой воде во всем интервале температур от плавления льда и до ее кипения.



Наряду с межмолекулярными существуют и *внутримолекулярные* водородные связи, не оказывающие столь значительного влияния на физические свойства вещества.

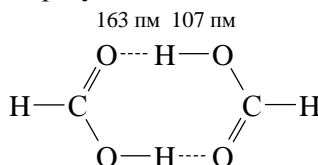


2-гидроксibenзальдегид, т. пл. 7 °С



4-гидроксibenзальдегид, т. пл. +117 °С

Муравьиная кислота HCOOH и многие другие карбоновые кислоты в жидком и газообразном состояниях за счет водородных связей образует циклические димеры.



Очень важную роль водородные связи играют в организации многих биологически важных макромолекул (α -спирали и β -структуры белков и полипептидов, двойная спираль ДНК и т.д.).

❖ **Силы межмолекулярного взаимодействия.**

➤ **Силами межмолекулярного взаимодействия** (ван-дер-ваальсовыми силами) называют силы электростатического притяжения диполей вещества.

Данный вид взаимодействия атомных и молекулярных частиц отличается рядом особенностей:

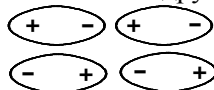
1. Межмолекулярное взаимодействие является относительно слабым. Отвечающие ему эффекты на один-два порядка меньше тепловых эффектов образования ковалентных связей. Так, энергия связи для молекулы H_2 равна 432 кДж/моль, в то время как энтальпия сублимации кристаллического водорода, связанная с межмолекулярным взаимодействием, составляет 2,1 кДж/моль.

2. Межмолекулярное взаимодействие не является специфическим. Ван-дер-ваальсовы силы действуют между самыми разнообразными молекулами, одинаковыми или различными.

3. Силы Ван-дер-Ваальса имеют электростатическую природу, в связи с чем межмолекулярное взаимодействие является ненасыщаемым и ненаправленным.

По происхождению взаимодействующих диполей выделяют три типа сил межмолекулярного взаимодействия:

• **Ориентационное взаимодействие** – электростатическое притяжение постоянных диполей вещества, которые ориентируются друг по отношению к другу противоположными полюсами.

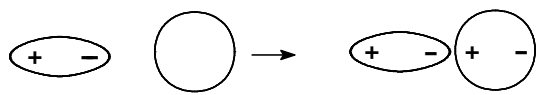


Энергия ориентационного взаимодействия двух одинаковых молекул (ориентационный эффект) выражается следующим уравнением:

$$E_{\text{ор}} = -\frac{2}{3} \frac{\mu^4 N_A}{R T r^6} = -\frac{A}{r^6} \quad (9),$$

где μ – дипольный момент молекулы, r – расстояние между молекулами.

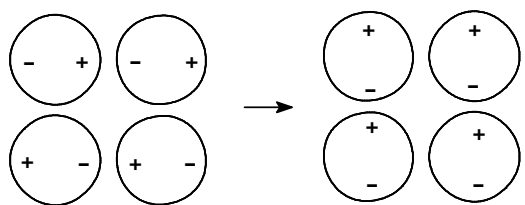
- **Индукционное взаимодействие** – электростатическое притяжение постоянного и наведенного (индуцированного) диполя.



$$E_{\text{инд}} = -\frac{2\alpha^2}{r^6} = -\frac{B}{r^6} \quad (10),$$

где α – поляризуемость молекулы.

- **Дисперсионное взаимодействие** – электростатическое притяжение мгновенных микродиполей вещества. Возникновение мгновенных микродиполей вызвано случайным нарушением симметрии распределения электронной плотности в частице, приводящим к возникновению и исчезновению электрических полюсов. При проявлении сил дисперсионного взаимодействия мгновенные микродиполи появляются и исчезают синхронно, ориентируясь таким образом, чтобы частицы притягивались.



$$E_{\text{дисп}} = -\frac{3}{4} \frac{3h\alpha^2 \nu_0}{r^6} = -\frac{D}{r^6} \quad (11),$$

где h – постоянная Планка, ν_0 – частота колебаний молекул при температуре абсолютного нуля.

Естественно, что вклад дисперсионного взаимодействия в энергию межмолекулярного взаимодействия увеличивается при возрастании поляризуемости молекулы. Например, для HI энергия дисперсионного взаимодействия (60,47 кДж/моль) составляет 98,5% энергии сил межмолекулярного взаимодействия.

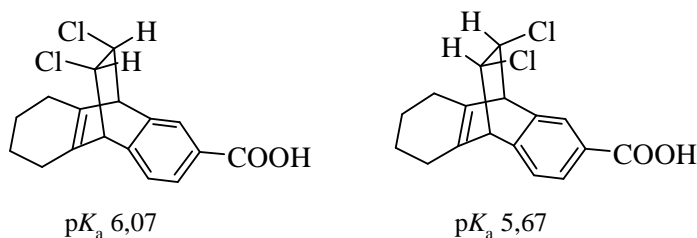
Действие сил Ван-дер-Ваальса приводит к сближению атомных и молекулярных частиц, не связанных химической связью, до некоего равновесного состояния, в котором силы притяжения уравновешиваются силами отталкивания. При этом расстояние между атомами можно представить как сумму так называемых ван-дер-ваальсовских радиусов (табл. 3.3).

Таблица 3.3

Ван-дер-ваальсовские радиусы некоторых элементов

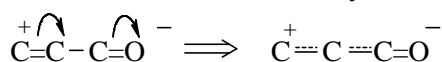
Элемент	Ван-дер-ваальсовский радиус, пм	Элемент	Ван-дер-ваальсовский радиус, пм
H	120	S	180
F	140	N	150
Cl	180	P	190
Br	200	C	170
I	220	Si	200
O	140		

Эффективные ван-дер-ваальсовские радиусы могут быть приписаны не только отдельным атомам, но и их группам. Например, эффективный ван-дер-ваальсовский радиус метильной групп равен 200 пм.

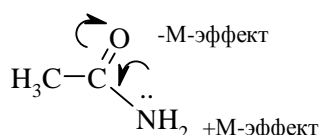


❖ Мезомерный эффект.

➤ **Сопряжение (мезомерия)** – перераспределение электронной плотности, приводящее к делокализации π -связей (молекулярная орбиталь охватывает более двух атомов).

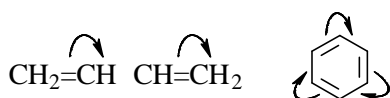


Мезомерный эффект показывают на схемах полукруглой стрелкой, идущей от середины связи к электроноакцепторному атому. Смещение электронных пар в результате сопряжения называют *мезомерным эффектом*. Аналогично индуктивному эффекту выделяют положительный (обозначают +M) и отрицательный (обозначают -M) мезомерный эффект, соответственно, подача или оттягивание электронной пары от атома или группы атомов. Например, в амидах аминогруппа обладает +M-эффектом, а атом кислорода – M-эффектом.

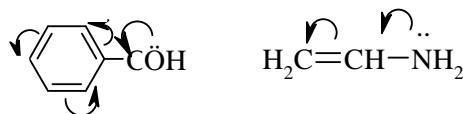


Различают π -, σ -сопряжения (в сопряжении участвуют две и более π -связей) и p -, d -сопряжения (в сопряжении участвует π -связь и p -электроны, находящегося рядом атома).

π -, σ -Сопряжения



p -, d -Сопряжения



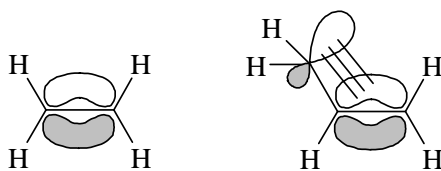
Электронные эффекты могут совпадать по направлению смещения электронной плотности или действовать в противоположных направлениях. Результирующее действие заместителей представлено ниже в таблице 3.4.

Таблица 3.4

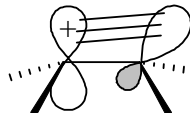
Электронные эффекты различных заместителей

Заместитель	Индуктивный эффект	Мезомерный эффект
<i>Электрондонорное действие</i>		
-Alk	+I	-
-O	+I	+M
-NH ₂ , -NHR, NR ₂	I	+M
-OH, -OR	I	+M
<i>Электронакцепторное действие</i>		
-NH ₃ ⁺ , -NR ₃ ⁺	I	-
-Hal	I	+M
>C=O	I	M
-COOH, -COOR	I	M
-NO ₂	I	M
-C≡N	I	M
-SO ₃ H	I	M

❖ **Эффект гиперконъюгации (сверхсопряжения).** Большая устойчивость алкенов с двойной связью внутри цепи по сравнению с алкенами с концевым расположением двойной связи или незамещенным этиленом (подробнее см. Главу 8 «Алкены») часто объясняют реализацией сопряжения электронных облаков σ -связей углерод-водород с π -электронным облаком. Такое сопряжение называют σ -, π -сопряжением или *сверхсопряжением (гиперконъюгацией)*.



В значительно большей степени донорные свойства метильных или первичных алкильных групп проявляются при рассмотрении устойчивости алкильных карбокатионов. Если в случае алкенов разница в энергии молекул составляет 10-20 кДж/моль, то различие в энергии первичных, вторичных и третичных карбокатионов может достигать сотен кДж/моль. Считается, что эффект гиперконъюгации в наибольшей степени проявляется именно для заряженных систем типа карбокатионов.



Глава 4

ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

4.1. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ И РЕАГЕНТЫ

➤ **Химическая реакция** – разрыв старых и образование новых химических связей.

Фактически происходит перераспределение электронов в реакционной системе. Обычно электрон или электронная пара одного компонента реакции переходит на другой компонент.

Для протекания химической реакции необходимо, чтобы реагирующие частицы столкнулись. При этом кинетическая энергия частиц переходит в потенциальную энергию, благодаря которой и осуществляется перераспределение электронов в системе. В определенный момент времени только часть молекул (*активированные молекулы*) обладает кинетической энергией достаточной для протекания химической реакции. Минимальное количество энергии необходимой для протекания реакции – *энергия активации* (E_a). Энергия активации необходима реагирующим частицам для образования *переходного состояния* (*активированного комплекса*), которое самопроизвольно превращается в продукты реакции. Строго говоря, переходное состояние – это точка на энергетической диаграмме реакции, а активированный комплекс – группировка атомов, соответствующая переходному состоянию.



Чем меньше E_a , тем выше скорость реакции. Повышение температуры реакционной смеси увеличивает количество активированных молекул и, соответственно, повышает скорость реакции.

▪ В *экзотермических реакциях* энергия конечных продуктов меньше энергии исходных соединений. В *эндотермических реакциях* энергия образуемых соединений выше энергии вводимых в реакцию веществ.

Не следует путать экзотермические и *спонтанные* (самопроизвольные) реакции. К последним относят процессы, проходящие при комнатной температуре и начинающиеся без затраты дополнительной энергии. Например, реакция горения метана – экзотермическая, но не спонтанная.



Рис. 4.1. Энергетические диаграммы экзотермических (а) и эндотермических (б) реакций

Время существования переходного состояния очень мало – около 10^{-12} с. Определить строение активированного комплекса непосредственно в реакционной среде невозможно. Обычно его структуру рассматривают как промежуточную между структурой исходных и конечных молекул. В экзотермических реакциях переходное состояние ближе по энергии к исходным веществам, а значит и активированный комплекс ближе по строению к исходным молекулам. Для эндотермических реакций наоборот структура активированного комплекса ближе к строению конечных веществ.

▪ Многие реакции протекают через стадию образования промежуточного продукта – *интермедиата* (Рис. 4.2а). Время его жизни существенно больше, чем время существования активированного комплекса. Образования многих интермедиатов было зарегистрировано с помощью физических методов, а некоторые наиболее устойчивые промежуточные продукты удается выделить из реакционной смеси. Если в ходе реакции возможно образование нескольких интермедиатов, то реакция идет через переходное состояние с меньшей энергией активации (Рис. 4.2б). Обычно такому переходному состоянию соответствует более устойчивый интермедиат.

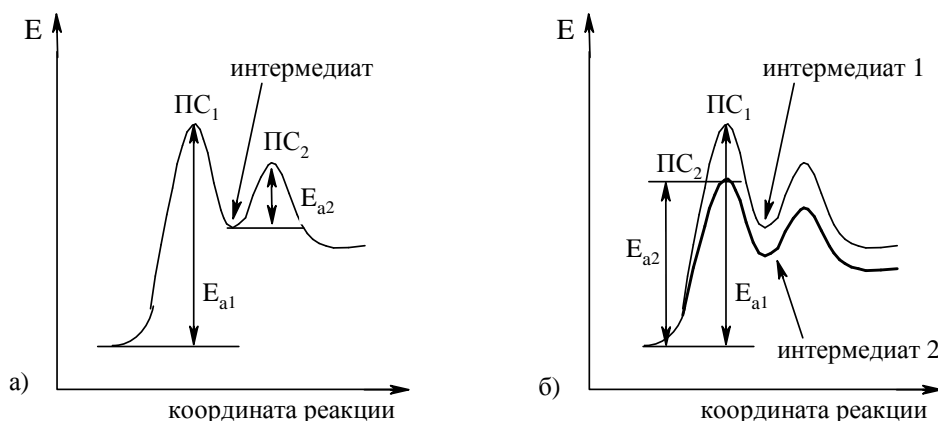


Рис. 4.2. Энергетические диаграммы (а) двухстадийной химической реакции (ПС – переходное состояние); (б) реакции, протекающей с образованием двух интермедиатов

На соотношение продуктов конкурентных реакций влияют как скорости этих реакций, так и термодинамическая устойчивость конечных продуктов. Например, в случае конкурентной реакции $B \leftrightarrow A \rightarrow C$ (см. Рис. 4.3) при проведении процесса в условиях преодоления обоих энергетических барьеров на начальном этапе будет преимущественно образовываться соединение В, так как для этой реакции меньше E_a и, следовательно, больше скорость реакции. Образование продукта В *контролируется кинетически*. При длительном проведении реакции преимущественно будет получаться более устойчивый продукт С, т.е. его образование *контролируется термодинамически*.

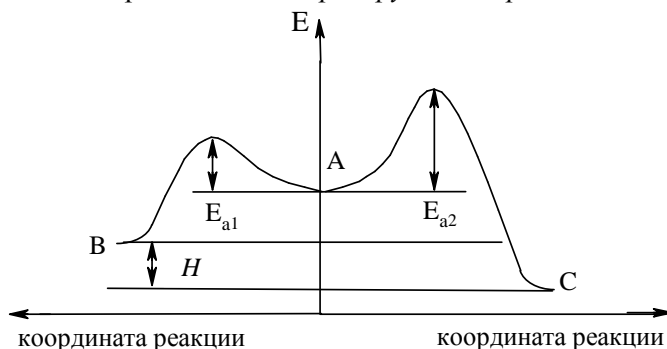


Рис. 4.3. Энергетическая диаграмма конкурентной реакции $B \leftrightarrow A \rightarrow C$

❖ **Катализаторы.** Значительная часть реакций в органической химии протекает в присутствии катализаторов.

➤ **Катализатор** – вещество, увеличивающее скорость реакции, но не меняющееся в результате реакции и не входящее в состав ее реагентов или продуктов.

Катализатор понижает энергию активации (E_a^*) и увеличивает скорость химической реакции. Действие катализаторов связано с тем, что он направляет реакцию по другому пути, через образование более устойчивых активированных комплексов.

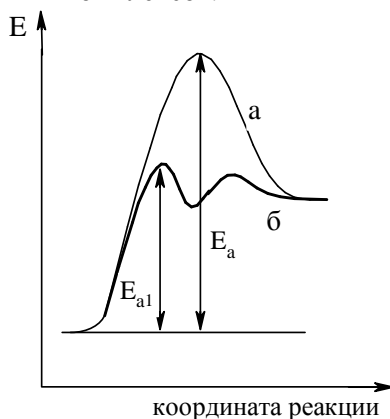


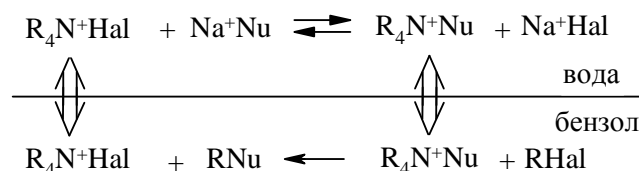
Рис. 4.4. Энергетические диаграммы некатализуемой (а) и катализуемой (б) реакций

▪ Различают *гомогенный катализ* – катализатор растворим в реакционной среде, и *гетерогенный катализ* – катализатор образует отдельную фазу по отношению к реакционной среде. Гомоген-

ные катализаторы непосредственно взаимодействуют с исходным веществом, а в случае гетерогенных катализаторов обычно происходит адсорбция субстрата или реагента на поверхности катализатора, в результате чего в их структурах происходит активация определенных связей. Примеры гомогенного и гетерогенного катализа будут разобраны в главах, посвященных отдельным классам органических соединений.

■ Широкое применение в органической химии находит *межфазный катализ*. Реакция проводится в гетерогенной системе «жидкость – жидкость» или «жидкость – твердое тело», в присутствии специальных агентов, способных переносить отдельные компоненты реакционной смеси через границу раздела фаз. Обычно в качестве межфазных катализаторов используют четвертичные аммонийные соли, например, триэтилбензиламмонийхлорид или тетрабутиламмонийгидросульфат, и краун-эфиры (см. Главу 13 «Спирты»).

Рассмотрим принцип действия межфазного катализатора на примере реакции нуклеофильного замещения алкилгалогенидов. Реакцию обычно проводят в системе из двух несмешивающихся жидкостей – полярной и малополярной, например, «вода – бензол» или «вода – метиленхлорид». В этом случае в водной фазе находится неорганический реагент, а в органической фазе – субстрат и конечный продукт. Четвертичная аммонийная соль, способная к обмену анионной компоненты, транспортирует анион нуклеофила из водной фазы в органическую, а также переносит анион уходящей группы из органической фазы в водную.



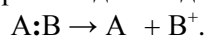
■ В живых организмах действуют чрезвычайно активные и избирательные катализаторы – *ферменты*. Так, например, фермент *уреаза* увеличивает скорость реакции гидролиза мочевины в 10^{14} раз.

❖ **Разрыв ковалентной связи** может протекать двумя способами:

■ *гомолитически* – пара электронов ковалентной связи распределяется по одному на каждый атом



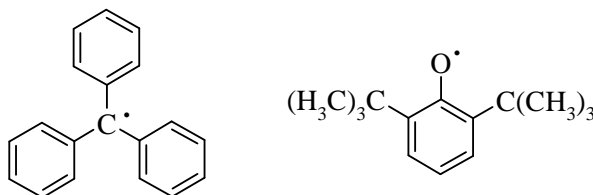
■ *гетеролитически* – электронная пара отходит к одному более электроотрицательному атому



■ *Перициклические реакции* – отдельный тип реакций, в которых разрыв старых и образование новых связей происходит согласовано через циклическое переходное состояние. К таким процессам, в частности, относятся реакции циклоприсоединения.

• **Свободные радикалы.** В первом случае образуются высокореакционные малоустойчивые *свободные радикалы* – частицы с неспаренным валентным электроном (в общем виде обозначают R^\bullet). Соответствующие реакции называют *радикальными*.

При рассмотрении отдельных классов органических соединений будут рассмотрены реакции, протекающие с участием свободных радикалов галогенов Cl^\bullet или Br^\bullet , гидропероксильных и алкилпероксильных радикалов HOO^\bullet и ROO^\bullet , различных углеводородных R^\bullet и ацильных RCO^\bullet радикалов. Большинство свободных радикалов – малоустойчивые и короткоживущие частица, но некоторые из них, например, трифенилметильный или 2,6-ди-*трет*-бутилфеноксильный радикалы, относительно стабильны.

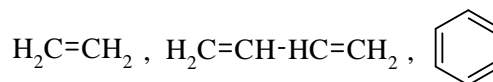
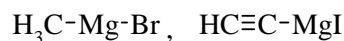
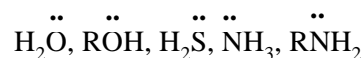


• **Нуклеофилы и электрофилы.** При гетеролитическом разрыве ковалентной связи образуются *ионы*, а подобные реакции называют *ионными*. Реакционные частицы, у которых положительный и отрицательный заряды находятся на атоме углерода, называют, соответственно, *карбокатион* и *карбанион*. В общем случае частицу с дробным или целым положительным зарядом называют *электрофил* (в общем виде обозначают E или E^+), а с отрицательным зарядом – *нуклеофил* (в общем виде обозначают $:\text{Nu}$ или Nu^-).

➤ **Нуклеофилы** – частицы с электрондонорными свойствами, способными отдавать пару электронов на образование ковалентной связи с электрофильной компонентой.

К нуклеофилам относят:

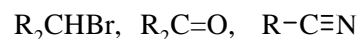
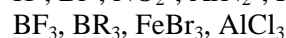
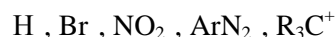
- *анионы*, включая карбанионы,
- *нейтральные соединения* с атомами, имеющими неподеленные пары электронов,
- *нейтральные соединения* с сильно полярной связью,
- *углеводороды* с π -электронными системами.



➤ **Электрофилы** – частицы с электронакцепторными свойствами, способные образовывать ковалентную связь с нуклеофильной компонентой за счет ее электронной пары.

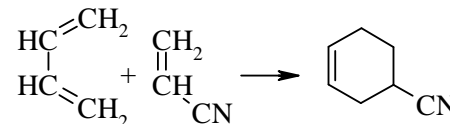
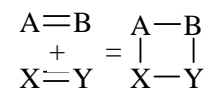
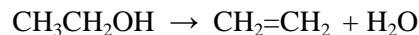
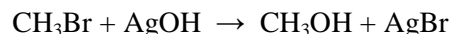
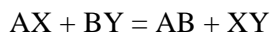
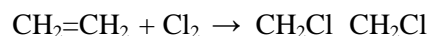
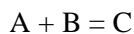
К электрофилам относят:

- *катионы*, включая карбокатионы,
- *нейтральные соединения* с атомами, имеющими незаполненную орбиталь,
- *нейтральные соединения* с сильно полярной связью,

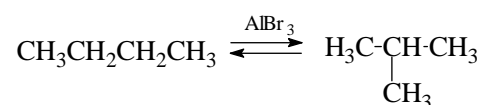
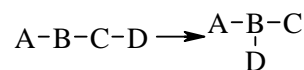
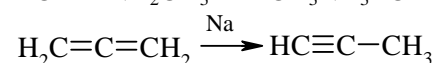
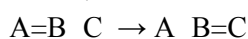
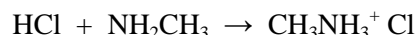
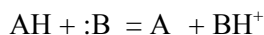


❖ **Основные типы реакций.** В соответствии с характером химических превращений выделяют несколько типов химических реакций, в том числе:

- *реакции присоединения* (обозначают А от англ. *addition*)
- *реакции замещения* (обозначают S от англ. *substitution*)
- *реакции отщепления* (обозначают E от англ. *elimination*)
- *реакции циклоприсоединения*

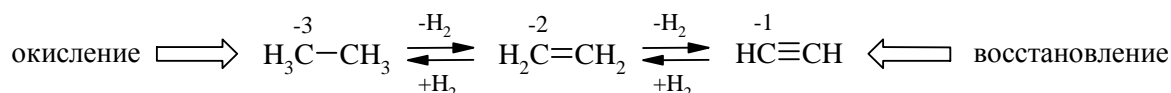


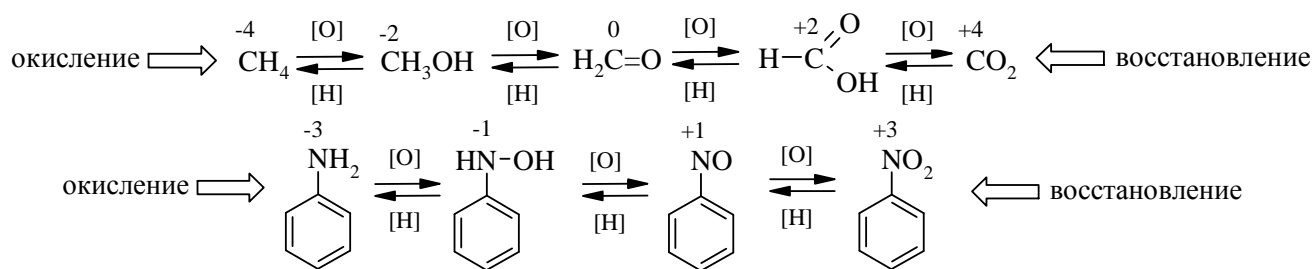
- *кисотно-основные реакции*
- *реакции изомеризации и перегруппировки*



❖ **Окислительно-восстановительные реакции.** В органической химии широкое распространение имеют окислительно-восстановительные процессы, в ходе которых меняется степень окисления атома углерода или других атомов, входящих в молекулу. В общем виде процесс *окисления* включает перенос электронов от субстрата на реагент-окислитель, а *восстановление* – наоборот, переход электронов на субстрат от реагента-восстановителя. Для органических соединений, обычно, окисление связано с отщеплением атомов водорода и образованием кратных связей или заменой связей с атомом водорода на связи с атомом кислорода или другими более электроотрицательными, чем атом водорода, атомами. Соответственно, восстановление обусловлено как присоединением атомов водорода по кратным связям, так и заменой гетероатомов на атомы водорода.

Примеры рядов окисления-восстановления по атомам углерода и азота.





❖ **Молекулярность** реакции определяется по количеству частиц необходимых для образования активированного комплекса. Наиболее распространены *мономолекулярные* и *бимолекулярные* реакции. Примерами мономолекулярных реакций могут послужить реакции нуклеофильного замещения, протекающие по механизму S_N1 (см. Главу 12 «Галогенпроизводные углеводородов»), и реакции элиминирования, проходящие по механизму $E1$ (см. Главу 8 «Алкены»).

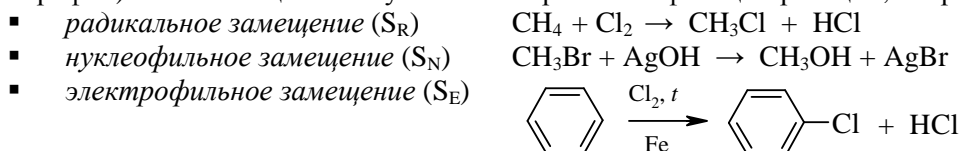
К бимолекулярным реакциям, в частности, относятся реакции галогенирования алкенов и реакции нуклеофильного замещения и отщепления, осуществляемые по механизмам S_N2 и $E2$ соответственно.

В качестве примера тримолекулярной реакции можно рассмотреть присоединение галогеноводородов к алкенам (см. Главу 8 «Алкены»).

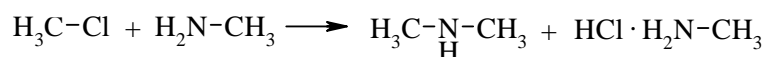
❖ **Понятие о механизме реакции.** Многие реакции идут в несколько стадий через цепочку превращений. Последовательность таких превращений, включающая все промежуточные продукты реакции (интермедиаты) называют *механизмом реакции*.

Любой механизм органической реакции является в определенной степени гипотетическим. Даже относительно небольшие изменения в структуре субстрата и реагента или условий протекания реакции могут принципиально изменить механизм реакции, например, реакция гидробромирования алкенов может протекать как ионное присоединение через образование карбокатиона, согласованное трехмолекулярное присоединение или свободнорадикальное присоединение (см. Главу 8 «Алкены»). Обычно в процессе установления механизма конкретной реакции учитываются данные кинетических исследований, пространственного строения исходных и конечных продуктов, структуре интермедиатов.

Важную роль в описании механизма реакции играет атакующая частица (радикал, нуклеофил, электрофил). Тип частицы часто указывают при классификации реакций, например:



Отнесение реакций к нуклеофильным или электрофильным часто весьма условно. Например, в приведенной ниже реакции атом углерода в алкилгалогениде является электрофильным, а атом азота в метиламине, соответственно, – нуклеофильным. Поэтому эту реакцию можно рассматривать как нуклеофильное замещение галогена на аминогруппу, так и как процесс электрофильного замещения по атому азота.



4.2. КИСЛОТНОСТЬ И ОСНОВНОСТЬ

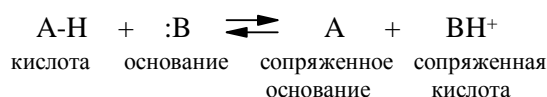
В органической химии наиболее широко пользуются двумя концепциями кислотности и основности *теорией Бренстеда¹-Лоури²* и *теорией Льюиса³*.

❖ **Кислотность по Бренстеду-Лоури.** По теории Бренстеда-Лоури кислота находится в сопряжении с основанием. Чем сильнее кислота, тем слабее сопряженное основание и наоборот.

¹ Бренстед Й. (1879-1947) – датский физикохимик. Основные исследования в области катализа, в том числе кислотно-основного катализа. Разработчик (1923-1929) общей теории кислот и оснований.

² Лоури Т. (1874-1936) – английский химик. Основные работы посвящены оптической активности органических соединений. Независимо от Й. Бренстеда в 1928 г. разработал протолитическую теорию кислотно-основного равновесия.

³ Льюис Г. (1875-1946) – американский физикохимик. Исследования в области химической термодинамики и строения вещества. Ввел концепцию обобщенной электронной пары. В 1926 г. предложил новую теорию кислот и оснований.

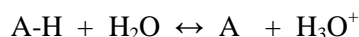


➤ **Кислотность** – способность отдавать протон. **Основность** – способность присоединять протон.

Количественной оценкой кислотности может послужить константа равновесия представленного выше взаимодействия кислоты и основания.

$$K_p = \frac{[\text{A}][\text{BH}]}{[\text{AH}][\text{B}]}$$

Для растворов слабых электролитов, к которым относятся большинство органических кислот, в качестве основания выступает растворитель.



В этом случае константа равновесия реакции имеет следующий вид:

$$K_p = \frac{[\text{A}][\text{H}_3\text{O}]}{[\text{AH}][\text{H}_2\text{O}]}$$

■ Так как в уравнении константы равновесия концентрацию воды можно считать постоянной, то определяют *константу кислотности*

$$K_a = K_p [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{A}][\text{H}_3\text{O}]}{[\text{AH}]}$$

Из-за того, что величины таких констант малы, обычно используют отрицательный логарифм $\text{p}K_a = -\lg K_a$. Чем меньше значение $\text{p}K_a$, тем сильнее кислота.

Практически все органические соединения, для которых принципиально возможно отщепление протона, можно отнести к кислотам. В зависимости от природы атома, с которым связан кислый атом водорода, различают OH-, SH-, NH- и CH-кислоты. Примеры таких кислот и значения их кислотности приведены в табл. 4.1.

Таблица 4.1

Значения $\text{p}K_a$ кислот Бренстеда по отношению к воде

Название кислоты	Формула	$\text{p}K_a$	Название кислоты	Формула	$\text{p}K_a$
ОН-кислоты					
Муравьиная кислота	HCOOH	3,75	Фенол	C ₆ H ₅ OH	10,0
Уксусная кислота	CH ₃ COOH	4,76	n-Аминофенол	H ₂ NC ₆ H ₄ OH	10,5
Пропионовая кислота	CH ₃ CH ₂ COOH	4,87	n-Нитрофенол	O ₂ NC ₆ H ₄ OH	7,1
Хлоруксусная кислота	ClCH ₂ COOH	2,86	Пикриновая кислота	(O ₂ N) ₃ C ₆ H ₂ OH	0,8
Трихлоруксусная кислота	Cl ₃ CCOOH	0,66	Метанол	CH ₃ OH	15,5
Трифторуксусная кислота	F ₃ CCOOH	0,23	Этанол	CH ₃ CH ₂ OH	15,9
Бензойная кислота	C ₆ H ₅ COOH	4,19	2-Метилпропанол-2	(CH ₃) ₃ COH	18,0
SH-кислоты					
Этантиол	CH ₃ CH ₂ SH	10,5	Тиофенол	C ₆ H ₅ SH	6,5
NH-кислоты					
Аммиак	NH ₃	33	Ацетамид	CH ₃ CONH ₂	15,1
CH-кислоты					
Метан	CH ₄	48	Бензол	C ₆ H ₆	43
Этилен	H ₂ C=CH ₂	36	Хлороформ	CHCl ₃	15,7
Ацетилен	HC≡CH	25	Нитрометан	CH ₃ NO ₂	10,6
Неорганические кислоты					
Иодоводородная кислота	HI	-11	Фосфорная кислота *	H ₃ PO ₄	2,1
Бромоводородная кислота	HBr	-9	Угольная кислота *	H ₂ CO ₃	6,4
Хлороводородная кислота	HCl	-7	Вода	H ₂ O	15,7

* Первая константа диссоциации

■ Основность водных растворов органических соединений, соответственно, выражают *константой основности* K_b , которая связана с константой кислотности через уравнение $\text{p}K_b = 14 - \text{p}K_a$, или *константу кислотности сопряженной кислоты* BH^+ ($\text{p}K_{\text{BH}^+}$). Соответственно, чем больше значение $\text{p}K_{\text{BH}^+}$, тем сильнее основание. Примеры оснований и значения кислотности их сопряженных

кислот приведены в табл. 4.2.

Таблица 4.2

Значения pK_{BH}^+ оснований Бренстеда по отношению к воде

Название основания	Формула основания	Формула сопряженной кислоты	pK_{BH}^+
Аммиак	NH_3	NH_4^+	9,25
Метиламин	CH_3NH_2	CH_3NH_3^+	10,6
Диметиламин	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$	10,7
Триметиламин	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	$(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$	9,8
Этиламин	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+$	10,7
Пиперидин	$(\text{CH}_2)_5\text{NH}$	$(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2^+$	11,1
Пиридин	$\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}$	$\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}_2^+$	5,2
Гуанидин	$(\text{NH}_2)_2\text{C}=\text{NH}$	$[(\text{NH}_2)_2\text{C}=\text{NH}]^+$	13,5
Анилин	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$	4,6
<i>n</i> -Нитроанилин	$\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	$\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NH}_3^+$	1,0

Экспериментально константы диссоциации кислот в воде можно определить только до $pK_a \sim 15$. В других растворителях диапазон определения кислотности можно увеличить, например, в жидком аммиаке предел определения $pK_a \sim 33$. Сравнивая значения констант кислотности одного и того же соединения в различных растворителях можно провести корреляцию этих данных. Для очень слабых кислот, например СН-кислот, значения pK_a достаточно приблизительны и зависят от метода расчета. Поскольку для многих органических соединений кислотность трудно определить физическими методами, то проводят ее качественную оценку через стабильность сопряженных оснований (анионов). Стабильность анионов определяется степенью *делокализации* отрицательного заряда, а она в свою очередь зависит: а) от природы атома; б) от возможности стабилизации за счет сопряжения; в) от строения радикала и других факторов.

В частности, при рассмотрении влияния природы атома на делокализацию необходимо учитывать его электроотрицательность и поляризуемость. Например, у элементов второго периода (С, N, О, F) *электроотрицательность* растет с увеличением порядкового номера, увеличивается способность удерживать отрицательный заряд, поэтому в ряду водородсодержащих соединений этих элементов максимальная кислотность у фтороводорода ($\text{CH}_4 < \text{NH}_3 < \text{H}_2\text{O} < \text{HF}$). *Поляризуемость* у элементов главных подгрупп увеличивается с ростом радиуса атома, т.к. заряд делокализуется по большей поверхности, вследствие чего кислотность увеличивается в ряду $\text{HF} < \text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$. Более подробно факторы, влияющие на кислотность и основность, будут рассмотрены в главах, посвященных отдельным классам органических соединений.

Очень существенно на стабильность анионов влияет *сольватация*. Взаимодействие с молекулами растворителя часто кардинально изменяет кислотность или основность соединения. Соответственно, константы кислотности одного и того же соединения в растворе и в газовой фазе, где отсутствуют эффекты сольватации, могут сильно различаться. Например, в водных растворах анилин более слабое основание по сравнению с аммиаком, а в газовой фазе – наоборот.

Эффекты сольватации многофакторны и их трудно оценить количественно. В органической химии широко используют *эмпирическое правило* – чем меньше размер иона и чем больше локализован в нем заряд, тем лучше он сольватируется.

❖ **Кислотность по Льюису.** Теория кислотности Льюиса является более общей по сравнению с представлениями Бренстеда-Лоури. Согласно этой теории к кислотно-основным взаимодействиям относят образование ковалентной связи за счет электронной пары.

➤ **Кислотность** – способность принимать электронную пару на свободную орбиталь. **Основность** – способность отдавать электронную пару.

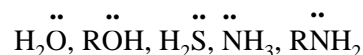
К кислотам Льюиса относятся:

- *протон*, имеющий вакантную орбиталь, H^+
- *катионы металлов*, $\text{Na}^+, \text{Ag}^+, \text{Cu}^+, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al}^{3+}$
- *другие катионы*, в том числе карбокатионы, $\text{Br}^+, \text{NO}_2^+, \text{R}_3\text{C}^+$
- *галогениды элементов с вакантными орбиталями*, $\text{BF}_3, \text{AlCl}_3, \text{FeCl}_3, \text{FeBr}_3, \text{ZnCl}_2, \text{SnCl}_4$

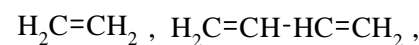
Кислотами Льюиса также являются многие электрофильные реагенты, например: $\text{Br}_2, \text{CO}_2, \text{SO}_3$.

Соответственно, основания Льюиса подразделяются на:

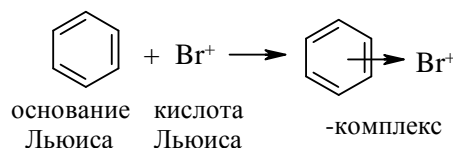
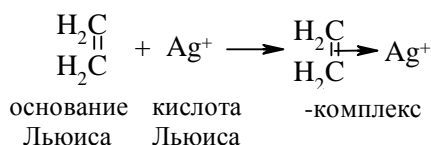
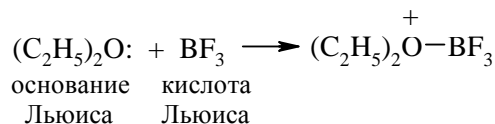
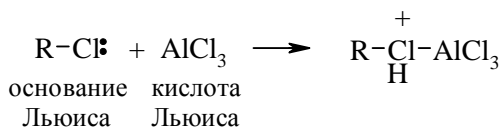
- *n*-основания Льюиса, в том числе, анионы, включая карбанионы, нейтральные соединения с атомами, имеющими неподеленные пары электронов;



- *π*-основания Льюиса – углеводороды с электронными системами



Примеры кислотно-основных взаимодействий по Льюису:



❖ **Теория жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО).** Принцип ЖМКО в последнее время широко применяется в органической химии. Он был предложен Р. Пирсоном в 1963 г. в качестве дополнения к теории кислот и оснований Льюиса для объяснения аномальной и необъяснимой с точки зрения классических представлений о кислотно-основном взаимодействии склонности определенных льюисовских кислот соединяться с определенными основаниями Льюиса. Например, фторид-ион склонен образовывать прочные комплексы с катионами щелочноземельных металлов, но не образует таковых с катионами тяжелых металлов, таких как ртуть или серебро. В то же время иодид-ион хорошо комплексуется именно с катионами ртути и серебра и плохо со щелочноземельными металлами. Таким образом, иодид-ион является сильным основанием, если в качестве кислоты использовать катион двухвалентной ртути и слабым, если в качестве кислоты применять катион магния. Для объяснения множества подобных фактов и был предложен *принцип ЖМКО (принцип Пирсона)*, который формулируется следующим образом:

➤ *жесткие основания Льюиса предпочитают взаимодействовать с жесткими кислотами Льюиса и, соответственно, мягкие основания - с мягкими кислотами.*

Разделение кислот и оснований Льюиса на жесткие и мягкие осуществляется в соответствии с поляризуемостью акцепторного или донорного атома в реагенте. Если акцепторный атом в кислоте или донорный в основании является легко поляризуемым, то такой реагент называется мягким. Донорные или акцепторные атомы жестких реагентов обладают малой поляризуемостью.

С высокой поляризуемостью связаны следующие свойства: низкая электроотрицательность, большие размеры, низкая степень окисления, легкая деформируемость валентных оболочек. Напротив, низкая поляризуемость присуща атомам с малыми размерами, высокой электроотрицательностью, высокой степенью окисления и слабо деформируемой валентной оболочкой. В соответствии с этим, для изоэлектронных частиц жесткость оснований в периодической системе увеличивается снизу вверх и слева направо. Жесткость кислот возрастает в группах периодической системы снизу вверх. Примеры реагентов, характеризующихся различной степенью жесткости приведены в табл. 4.3.

Таблица 4.3

Жесткие и мягкие кислоты и основания

	кислоты	основания
жесткие	$\text{H}^+, \text{Li}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{BF}_3, \text{AlCl}_3, \text{RCO}^+, \text{CO}_2$	$\text{H}_2\text{O}, \text{OH}^-, \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{RCOO}^-, \text{ClO}_4^-, \text{ROH}, \text{R}_2\text{O}, \text{RO}^-, \text{RNH}_2$
промежуточные	$\text{Fe}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{R}_3\text{C}^+, \text{BR}_3, \text{Cu}^{2+}$	$\text{N}_3^-, \text{Br}^-, \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2, \text{пиридин}$
мягкие	$\text{RHal}, \text{RCH}_2^+, \text{Cu}^+, \text{Ag}^+, \text{Hg}^{2+}, \text{BH}_3, \text{хиноны}, \text{Br}^+, \text{I}^+, \text{Br}_2, \text{I}_2$	$\text{RSH}, \text{RS}^-, \text{R}_2\text{S}, \text{I}^-, \text{CN}^-, \text{R}_3\text{P}, \text{этилен}, \text{бензол}, \text{R}^-, \text{H}^-$

Применение принципа Пирсона будет рассмотрено на примере реакций енолятов ацетоуксусного эфира в главе 21 «Оксокислоты».

Глава 5

КЛАССИФИКАЦИЯ И НОМЕНКЛАТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

5.1. КЛАССИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Органические вещества можно рассматривать как углеводороды и их производные, полученные путем введения функциональных групп.

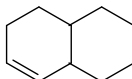
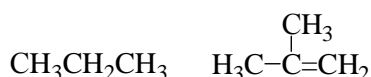
➤ **Функциональная группа** – атом или группа атомов, связанные ковалентной связью с углеродным скелетом и определяющие химические свойства соединения.

Наиболее распространенными являются классификации органических соединений по строению углеродной цепи, по степени ненасыщенности и по типу функциональной группы.

- **По строению углеродной** цепи органические соединения подразделяют на:
 - *ациклические (алифатические)* соединения – углеродная цепь линейная или разветвленная;
 - *карбоциклические* соединения – углеродная цепь замкнута в цикл;
 - *гетероциклические* соединения – углеродный цикл содержит один или несколько гетероатомов (наиболее часто азот, кислород, серу).

Ациклические соединения Карбоциклические соединения Гетероциклические соединения

линейные разветвленные



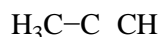
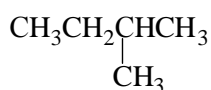
- **По степени ненасыщенности** выделяют
 - *насыщенные (предельные)* и
 - *ненасыщенные (непредельные)* соединения.

Последние в свою очередь подразделяются на вещества, содержащие двойные (*этиленовые* соединения) и тройные (*ацетиленовые* соединения) связи.

Кроме того, среди карбо- и гетероциклических соединений выделяют *ароматические* соединения, обладающие специфическим строением и свойствами (см. Бензол и далее).

Предельные соединения Непредельные соединения Ароматические соединения

этиленовые ацетиленовые



- **По типу функциональной группы** органические соединения подразделяются на несколько классов (см. таблицу 5). Так как, именно природа функциональной группы в основном определяет химические свойства данного класса соединений, то часто углеводородную часть молекулы обозначают общим знаком R. Для обозначения Алифатические и ароматические радикалы обозначаются, соответственно, –Alk и Ar.

- **По количеству и однородности функциональных групп** производные углеводородов подразделяют на:

- *монофункциональные* – имеют в составе одну функциональную группу, например $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$;
- *полифункциональные* – имеют в составе несколько одинаковых функциональных групп, например $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$;
- *гетерофункциональные* – имеют в составе несколько различных функциональных групп, например $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$.

Таблица 5.1

Классификация органических соединений по функциональным группам

Функциональная группа		Класс соединений	Общая формула
Название	Структура		
Галоген	F, Cl, Br, I	галогенпроизводные	R Hal
Гидроксил	OH	спирты	R OH
		фенолы	Ar OH
Карбонил	>C=O	альдегиды	R CHO
		кетоны	R,R'>C=O
Карбоксил	COOH	карбоновые кислоты	R COOH
Циано	C N	нитрилы	R C N
Амино	NH ₂	амины	R NH ₂
Нитрозо	NO	нитрозосоединения	R NO
Нитро	NO ₂	нитросоединения	R NO ₂
Меркапто	SH	тиолы	R SH
Сульфо	SO ₃ H	сульфокислоты	R SO ₃ H

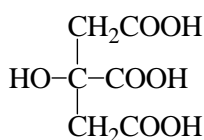
Внутри каждого класса соединения образуют гомологические ряды. Примеры таких рядов будут приведены в соответствующих главах.

➤ **Гомологический ряд** – группа родственных веществ схожих между собой по строению и свойствам, состав которых отличается на группу CH₂ (*гомологическую разность*).

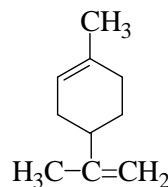
5.2. РАННИЕ НОМЕНКЛАТУРЫ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

5.2.1. Тривиальная номенклатура

В начале развития органической химии соединения получали случайные (*тривиальные*) названия. Обычно такие названия не отражали структуру соединения. Названия этого типа часто свидетельствовали об источнике их получения, например, из лимона выделены лимонная кислота и терпен лимонен.

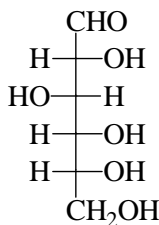


лимонная кислота

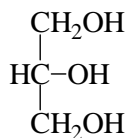


лимонен

Названия других веществ отражали их физические свойства: вкус – глюкоза, глицерин, глицин имеют сладкий вкус (с греч. *glykys* – сладкий); запах – кетон малины; цвет – белый и красный стрептоцид.



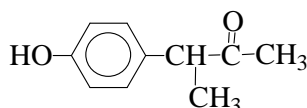
глюкоза



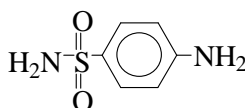
глицерин



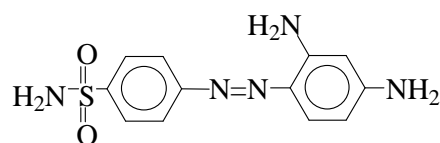
глицин



кетон малины

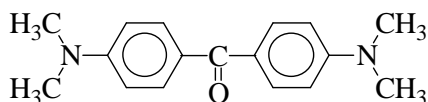


белый стрептоцид



красный стрептоцид

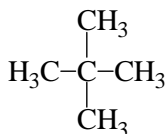
Ряд названий связаны с именами ученых, открывших эти соединения или предложившие для них структуры (кетон Михлера, бензол Ладенбурга).

кетон Михлера¹бензол Ладенбурга²

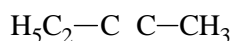
5.2.2. Рациональная номенклатура

Позднее возникли *структурные* или *систематические* номенклатуры, в которых название соединения построено по определенной системе и отражает его структуру. К числу таких систематических номенклатур относятся *рациональная*, *Женевская* (1892 г.) и *Льежская* (1930 г.).

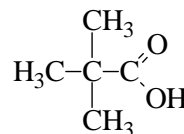
По правилам *рациональной* номенклатуры структуру химического соединения рассматривают как продукт замещения атомов водорода в структуре соединения – родоначальника гомологического ряда (или его ближайшего гомолога) на углеводородные или функциональные заместители. Соответственно, название составляют из перечисления заместителей (в алфавитном порядке или в порядке старшинства) и названия родоначальника гомологического ряда. Например:



тетраметилметан



метилэтилацетилен

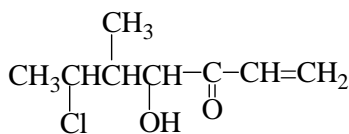


триметилуксусная кислота

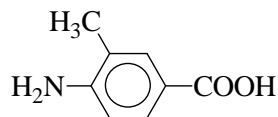
В настоящее время лишь для простейших соединений употребляют названия, построенные по правилам рациональной номенклатуры, в частности, триметилуксусная кислота, винил- и дивинилацетилен, ди- и трифенилметан.

5.2.3. Женевская и Льежская номенклатуры

▪ Подробно разработанные правила *Женевской* номенклатуры позволяли называть большое количество классов органических соединений. В основе названий лежит название наиболее длинной углеводородной цепи или цикла. Перед основной указывали нефункциональные заместители (галогены, нитро-, нитрозо- и азидогруппы), азотсодержащие функциональные группы (например, амино) и углеводородные радикалы. После названия главной цепи шли окончания кратных связей и кислород или серусодержащих функций. Нумерацию цепи определяет положение более близкого к концу цепи заместителя. Приведем названия нескольких соединений по правилам Женевской номенклатуры.



2-хлор-3-метилгептен-6-ол-4-он-5



6-амино-1-метилбензолкарбоновая-3 кислота

▪ *Льежская* номенклатура во многом базировалась на правилах Женевской номенклатуры, но в ней главной считается углеродная цепь, содержащая функциональную группу, даже если она не самая длинная. Функциональная группа, а не ближайшее разветвление цепи, как в предыдущей номенклатуре, определяет начало нумерации цепи. В целом эти правила во многом близки действующей ныне номенклатуре ИЮПАК.

5.3. НОМЕНКЛАТУРА ИЮПАК

На основе правил Женевской и Льежской номенклатур разработаны и в 1957 г. опубликованы *Правила номенклатуры органических соединений ИЮПАК (IUPAC)*, которые действуют и в настоящее время. Правила ИЮПАК постоянно дополняются на Международных конгрессах, которые проходят каждые 4 года, в том числе, номенклатурами отдельных классов органических соединений (углеводов, липидов, стероидов и т.п.). Так как Женевская, Льежская номенклатуры и номенклатура

¹ Михлер В. (1848-89) – немецкий химик.

² Ладенбург А. (1842-1911) – немецкий химик. Основные работы посвящены изучению алкалоидов и ароматических соединений.

IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) – Международный союз теоретической и прикладной химии.

ИЮПАК были приняты на международных конгрессах химиков и предназначены для всемирного использования, то эти номенклатуры часто называют *международными*.

Правила номенклатуры органических соединений ИЮПАК объединяют ряд номенклатур, основанных на различных принципах. Одни из них применимы к широкому кругу классов органических соединений, а другие удобны для построения названий только отдельных групп органических соединений. Перечислим основные типы номенклатур ИЮПАК:

▪ *Заместительная номенклатура* – название отражает замещение в соединении-основе атомов водорода углеводородными и функциональными заместителями, например:



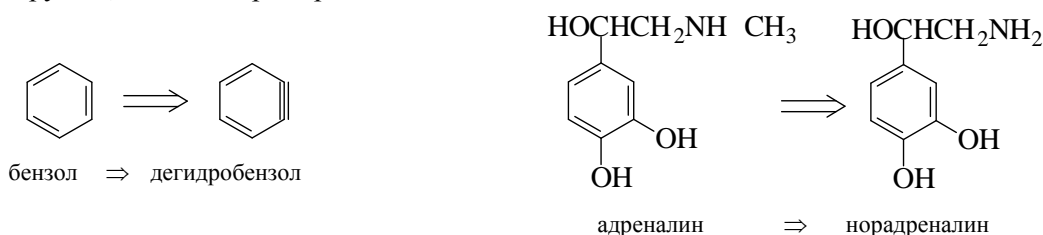
▪ *Радикально-функциональная номенклатура* – название образуется из названия радикала и названия функционального класса, например:



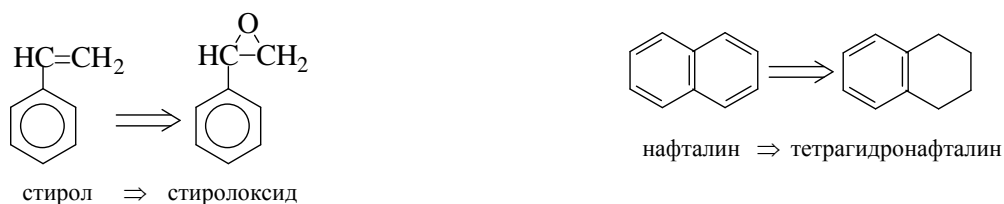
▪ *Заменительная номенклатура* – название выражает замену атома углерода на гетероатом или замену атома кислорода в гетероциклах на атомы серы, селена или теллура, например:



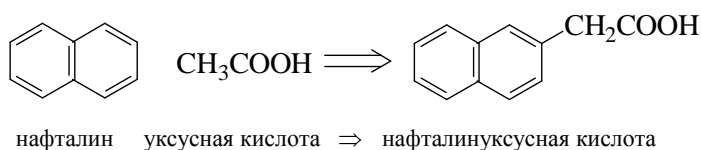
▪ *Субтрактивная номенклатура* – в нее включены названия, выражающее удаление определенных атомов. К ним относятся названия с приставками **ангидро-** (удаление молекулы воды), **дегидро-** (удаление молекулы водорода), **дезокси-** (удаление атома кислорода), **нор-** (удаление метильной группы) и т.п., например:



▪ *Аддитивная номенклатура* – название отражает присоединение атомов и молекул к соединению-основе, например:



▪ *Соединительная номенклатура* – название образуется перечислением названий двух соединений, структуры которых при объединении в единую молекулу потеряли по одному атому водорода, например:

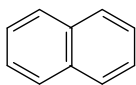


▪ *Номенклатура гетероциклов по Ганчу-Видману* – названия строятся по особым правилам и включают обозначение гетероатома, размеров цикла и ненасыщенности, например:

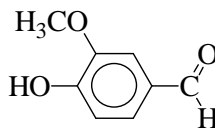


В номенклатуре ИЮПАК используют три типа названий:

- *тривиальные* – случайные названия, часто описывающие какое-либо свойство соединения. В настоящее время к тривиальным названиям относят те, у которых ни одна часть не имеет систематического смысла. Например, в названиях нафталин и ванилин присутствует суффикс **-ин**, однако их структуры не содержат тройных связей.

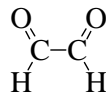
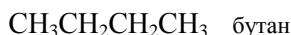


нафталин



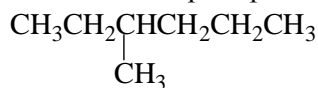
ванилин

- *полутривиальные* – названия, у которых только часть его имеет систематический смысл. Например, в названиях бутан или глиоксаль окончания **-ан** и **-аль** соответствуют родовым суффиксам алканов и альдегидов.

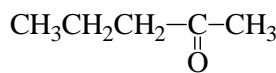


глиоксаль

- *систематические* – названия, построенные по определенным правилам из специально выбранных слогов, например:



3-метилгексан



пентанон-2

В данной главе будут изложены основные правила построения названий по заместительной и радикально-функциональной номенклатурам, которые наиболее широко используются в органической химии. Ряд других типов номенклатур будут рассмотрены в главах, посвященных отдельным классам органических соединений, например, гетероциклам.

5.3.1. Номенклатура углеводородных радикалов

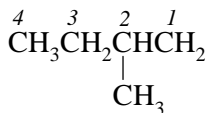
В заместительной и радикально-функциональной номенклатурах широко используются названия углеводородных радикалов.

➤ **Углеводородный радикал** – остаток структуры углеводорода, у которой удален один или несколько атомов водорода.

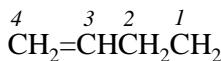
- Названия *одновалентных* углеводородных радикалов образуют из названий соответствующих углеводородов с использованием суффикса **-ил**. Например: метан → метил, пропан → пропил, пропен → пропенил, этин → этинил и т.д.

- Для ряда радикалов в номенклатуре ИЮПАК используются *тривиальные* названия. Структуры наиболее распространенных углеводородных радикалов с тривиальными названиями приведены далее в таблице 5.2. Префиксы **изо-**, **нео-**, **втор-**, **трет-** применимы только для данных радикалов.

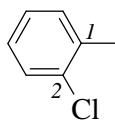
- Названия более сложных радикалов образуют из названий углеводородов по общим правилам заместительной номенклатуры. Радикальному атому присваивают номер (*локант*) 1, например:



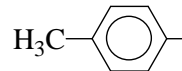
2-метилбутил



бутен-3-ил



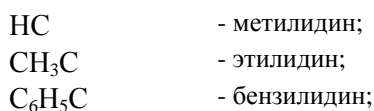
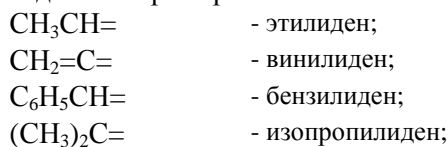
2-хлорфенил



n-толил

➤ **Локант** – цифра или буква обозначающее положение заместителя в соединении-основе.

- Названия *двухвалентных радикалов* с одним радикальным атомом углерода образуют добавлением к названию соответствующего одновалентного радикала окончания **-иден**, а *трехвалентных* – **-идин**. Например:



Исключение: $\text{CH}_2=$ - метилен.

▪ *Двухвалентные радикалы*, полученные из линейных алканов по двум концевым атомам углерода, называют, соответственно:


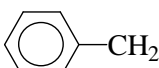
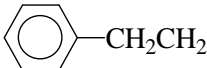
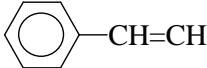
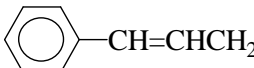
CH_2CH_2 - этилен;

$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ - триметилен;

$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ - тетраметилен и т.п.

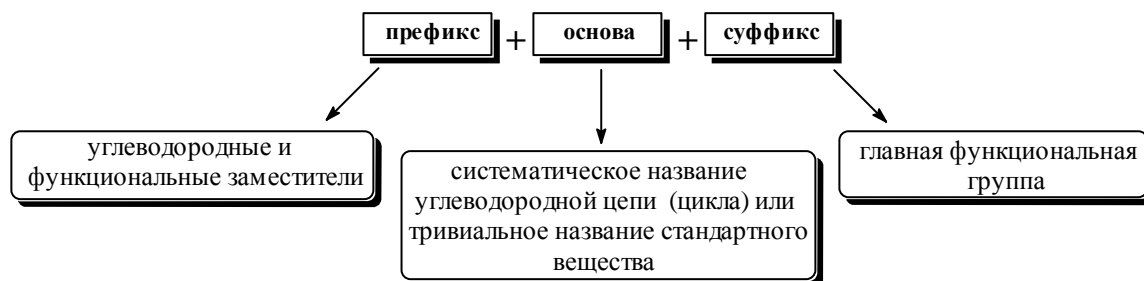
Таблица 5.2

Тривиальные названия одновалентных углеводородных радикалов

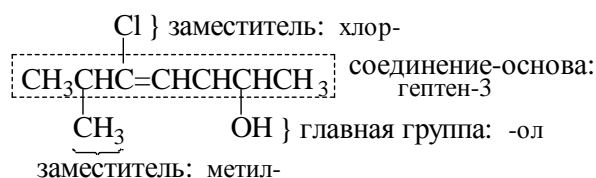
Структура	Название	Структура	Название
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	изопропил	$\text{CH}_2=\text{CH}$	винил
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	изобутил	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$	аллил
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	втор-бутил	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	изопропенил
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{C} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	трет-бутил		фенил*
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	изопентил		бензил
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{C} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	трет-пентил		фенэтил
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CCH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	неопентил		стирил
			циннамил

* Фенильный радикал часто обозначается сокращением C_6H_5 .

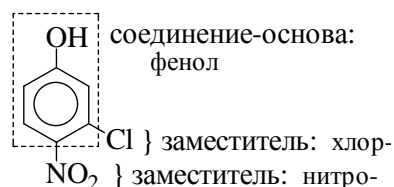
5.3.2. Заместительная номенклатура



Название органического соединения в заместительной номенклатуре ИЮПАК принципиально может состоять из *основы* – систематического названия главной углеводородной цепи (цикла) или тривиального названия определенного стандартного соединения, к которому добавляют *префиксы*, обозначающие наличие, как углеводородных, так и характеристических (функциональных) заместителей (радикалов) и *суффикс*, который отражает наличие только главной характеристической группы.



6-метил-5-хлоргептен-3-ол-2
 префикс основа суффикс



4-нитро-3-хлорфенол
 префикс основа

Для построения названия по заместительной номенклатуре ИЮПАК необходимо выполнить следующие задачи:

1. определить главную группу;
2. выбрать соединение-основу;
3. пронумеровать атомы в соединении-основе;
4. составить название.

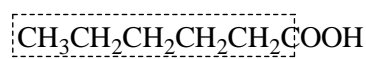
- **Главная группа** выбирается по таблице 5.3. Чем выше в таблице расположена функция, тем она старше. При этом *только одна* самая старшая группа обозначается суффиксом, а остальные рассматриваются, как заместители и называются префиксом.

Таблица 5.3

Префиксы и суффиксы, обозначающие основные функциональные группы

Класс	Формула*	Префикс	Суффикс
Карбоновые кислоты	-COOH -(C)OOH	карбокси-	-карбоновая кислота -овая кислота
Сульфоновые кислоты	-SO ₃ H	сульфо-	-сульфокислота
Соли	-COOM -(C)OOM	-	-карбоксилат металла -оат металла
Эфиры сложные	-COOR -(C)OOR	R-оксикарбонил-	R...-карбоксилат R...-оат
Галогенангидриды кислот	-CO-Hal -(C)O-Hal	галогенкарбонил-	-карбонилгалогенид -оилгалогенид
Амиды	-CO-NH ₂ -(C)O-NH ₂	аминокарбонил-	-карбоксамида -амид
Нитрилы	-C N -(C) N	циано-	-карбонитрил -нитрил
Альдегиды	-CH=O -(C)H=O	карбонил-	-карбоксальдегид -аль
Кетоны	>(C)=O	оксо-	-он
Спирты и фенолы	-OH	гидрокси-	-ол
Тиолы	-SH	меркапто-	-тиол
Гидроперекиси	-O-OR	R-гидроперокси-	-R-гидропероксид
Амины	-NH ₂	амино-	-амин

* Атомы углерода в скобках относятся к основе и указываются в ее названии, а не в суффиксе или префиксе. Например:



гексановая кислота
 основа суффикс



циклобутанкарбоновая кислота
 основа суффикс

- Ряд функций в заместительной номенклатуре называются *только* в приставках, например: Br - бром; Cl - хлор; ClO - хлорозил; F - фтор; I - иод; NO₂ - нитро; NO - нитрозо; =N₂ - диазо; N₃ - азидо; OR - R-окси; SR - R-тио.

- **Соединение-основа** – самая длинная углеводородная цепь (или цикл), которые (в порядке уменьшения значимости) содержат максимальное количество:

- а) главных (старших) групп (Пример 1);
- б) кратных связей (Пример 2);
- в) заместителей (самая разветвленная цепь) (Пример 3).

Кроме того, в Правилах ИЮПАК перечислены соединения, для которых разрешено использование *тривиальных* названий, и которые могут служить основой для построения названий их производных. Примеры таких названий будут приведены в соответствующих главах.

- **Нумерация** главной цепи или цикла осуществляется таким образом, чтобы получить (в порядке уменьшения значимости) минимальные локанты для:
 - а) главных групп (Пример 1);
 - б) для кратных связей (Пример 4);
 - в) для заместителей (Пример 3).
 - г) для первого по алфавиту заместителя (Пример 2).

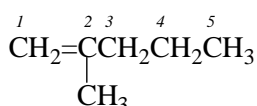
$ \begin{array}{ccccccc} & & 3 & 2 & 1 & & \\ \text{CH}_3 & \text{CH}_2 & \text{CH}_2 & \text{CH} & \text{CH}_2 & \text{CH}_2 & \text{OH} \\ & 5 & 4 & & & & \\ & & & \text{CH}_3 & \text{C} & \text{HO} & \text{H} \end{array} $ <p>3-пропилпентандиол-1,4</p>	<p>Пример 1. Пронумерованная цепь короче, но она имеет две гидроксильные группы. Начало нумерации – по правилу минимальных локантов для главных групп.</p>
$ \begin{array}{ccccccc} 1 & & 2 & & & & \\ \text{CH}_2 = & \text{C} & \text{CH}_2 & \text{CH} & (\text{CH}_3)_2 & & \\ & & & 3 & 4 & & \\ & \text{CH}_3 & \text{C} = & \text{CH}_2 & & & \end{array} $ <p>2-изобутил-3-метилбутадиен-1,3</p>	<p>Пример 2. Пронумерованная цепь короче, но содержит две двойные связи. Начало нумерации определяет первый по алфавиту заместитель (изобутил).</p>
$ \begin{array}{ccccccc} & & \text{OH} & & \text{CH}_3 & & \\ & & & & & & \\ & 4 & 3 & & 2 & 1 & \\ \text{CH}_3 & \text{CH}_2 & \text{CH}_2 & \text{C} & \text{CH}_2 & \text{CH} & \text{CH}_3 \\ & & & & & & \\ & & & \text{CH}_3 & \text{CH} & \text{CH}_2 & \text{CH}_3 \\ & & & 5 & 6 & 7 & \end{array} $ <p>2,5-диметил-4-пропилгептанол-4</p>	<p>Пример 3. Пронумерованная цепь имеет больше заместителей, чем горизонтальная. Направление нумерации определяется первым меньшим локантом заместителей (2,4,5 < 3,4,6).</p>
$ \begin{array}{ccccccc} & & & & \text{CH}_3 & & \\ 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & 7 \\ \text{CH}_3 & \text{CH} & \text{CH} = & \text{CH} & \text{CH} & \text{CH} & \text{CH}_3 \\ & & & & & & \\ \text{OH} & & & & & \text{OH} & \end{array} $ <p>5-метилгептен-3-диол-2,6</p>	<p>Пример 4. Главные (гидроксильные) группы расположены симметрично по углеродной цепи, поэтому направление нумерации будет определяться меньшим локантом двойной связи.</p>

- **Название** составляют из перечисления в *алфавитном порядке* заместителей (функциональных и углеводородных) с указанием их локантов и количества (числовые префиксы **ди-, три-, тетра-** и т.д.), названия соединения-основы и суффикса, соответствующего главной группе (если она в соединении есть), с указанием его локанта.

- В алфавитном порядке *не учитываются* числовые префиксы **ди-, три-, тетра-** и т.п., а также префиксы **втор-** и **трет-**.

▪ *Локанты* между собой отделяются запятыми, локанты от слов – дефисом, название основы пишется слитно.

▪ *Расстановка локантов* в название соединения не является рекомендацией Комиссии ИЮ-ПАК, а относится к правилам, регулируемым национальными Комиссиями, поэтому в различных странах для указания положения кратных связей и других функций реализуется несколько способов. В соответствии с традициями русского химического языка локанты указываются *перед префиксами*, но *после суффиксов*. Ниже приведены примеры расстановки локантов в соответствии с национальными традициями химических языков.



2-метилпентен-1 (русс.);
2-метил-1-пентен (укр.);
2-methyl-1-penten (амер.);
2-methylpent-1-en (англ.);
méthyle-2-pent-1-èn (франц.)

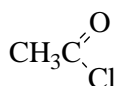
5.3.3. Радикально-функциональная номенклатура

Название соединения по радикально-функциональной номенклатуре ИЮПАК состоит из названия *радикала* (как углеводородного, так и функционального) и названия *функционального класса* (приведены в таблице 5.4). Альдегиды, карбоновые кислоты и их производные, а также амины называются по заместительной номенклатуре (см. соответствующие лекции).

Функциональные названия, используемые в радикально-функциональной номенклатуре

Группа	Функциональное название
RCO-Hal, RSO ₂ -Hal, R-Hal	фторид, хлорид, бромид, иодид
R-CN, R-NC	цианид, изоцианид
R,R'>C=O	кетон
R-OH,	спирт
R-SH	меркаптан
R-OOH	гидропероксид
R-O-R'	эфир или оксид
R-S-R'	сульфид
RCO-N ₃ , R-N ₃	азид

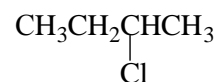
▪ Если функциональное соединение (группа) *одновалентно*, то соединенный с ней остаток (радикал) называют перед функциональным названием.



ацетилхлорид

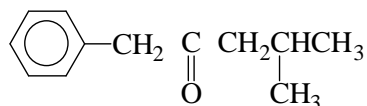


мезилхлорид



втор-бутилхлорид

▪ В случае *двухвалентной* характеристической группы перед функциональным названием называют оба радикала в алфавитном порядке. Если два радикала одинаковы, используется числительный префикс **ди-**.



бензилизобутилкетон

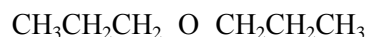


диэтилсульфид

▪ По традиции в русском химическом языке функциональные названия **спирт** и **эфир** пишутся отдельным словом, а радикалы называют в форме прилагательного.



этиловый спирт



дипропиловый эфир



аллиловый спирт



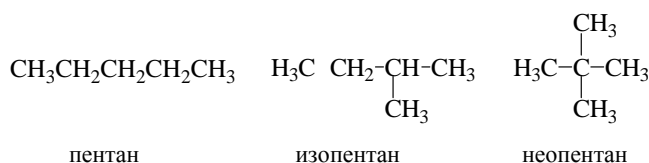
метилпропиловый эфир

Глава 6

ИЗОМЕРИЯ

6.1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

В первой половине XIX в. был обнаружен ряд соединений с одинаковой брутто-формулой, но с разными физическими и химическими свойствами. Такие вещества называли *изомерами*. Только теория строения органических соединений А. Бутлерова, по одному из положений которой свойства органических веществ определяются не только природой, составляющих их атомов, и их количеством, но и химическим строением, позволила объяснить существование изомеров. Более того, вскоре были получены все три теоретически возможных изомера пентана, структуру которых предсказал А. Бутлеров.



➤ **Изомеры** – вещества с одинаковым количественным и качественным составом, но различающиеся по строению и, соответственно, по своим свойствам.

Во второй половине XIX в. химики, изучая оптические свойства органических соединений с помощью *поляриметра*, выявили изомерные вещества с одинаковым химическим строением, одинаковыми физическими константами, но различающиеся своим отношением к лучу плоскополяризованного света. Например, выделенная из мышц молочная кислота $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ (часто называемая мясомолочной) вращала луч плоскополяризованного света вправо, молочная кислота того же состава, но полученная при сбраживании лактозы некоторыми бактериями, была левовращающей, а молочная кислота, образующаяся при молочнокислом брожении молока, квашении капусты или синтетическим способом, не проявляла оптической активности.

Оказалось, что право- и левовращающие молочные кислоты, которые можно назвать *оптическими изомерами* или *оптическими антиподами*, отличаются пространственной структурой, т.е. различным расположением атомов в пространстве. Оптически неактивная молочная кислота представляла собой смесь равных количеств оптических изомеров, называемую *рацемической смесью* или *рацематом*. Возможность существования таких изомеров удалось объяснить с помощью теории тетраэдрического строения атома углерода (Я. Вант-Гофф¹, Ж. Ле Бель², 1874 г.), которая легла в основу представлений о пространственном строении органических соединений.

• **Поляриметр.** Пропускание луча обычного света, представляющего собой электромагнитную волну с хаотически направленными колебаниями, через призму Николя, изготовленную из кристалла исландского шпата, приводит к образованию плоскополяризованного луча света, в котором колебания осуществляются в одной плоскости. Оптически активные соединения способны отклонять плоскость луча плоскополяризованного света вправо или влево. Определить величину угла можно с помощью прибора – *поляриметра*.

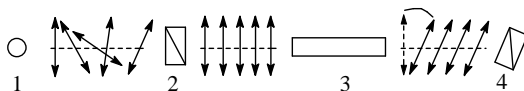


Рис. 6.1. Принципиальная схема поляриметра

Основными частями поляриметра являются источник света (на схеме обозначен - 1) с определенной длиной волны (обычно 589 нм, что соответствует D-линии спектра натрия), поляризатор (2)

¹ Вант-Гофф Я. (1852-1911) – голландский химик. Один из основателей физической химии и стереохимии. Первая Нобелевская премия по химии 1901 г.

² Ле Бель Ж. (1847-1930) – французский химик. Одновременно и независимо от Я. Вант-Гоффа сформулировал теорию пространственного строения органических соединений.

– призма Николя, в которой свет поляризуется, кювета с анализируемым веществом (3) и вторая призма Николя (4), играющая роль анализатора. При прохождении через оптически активное вещество луч плоскополяризованного света отклоняется на определенный угол (), который можно измерить, повернув призму-анализатор на тот же угол, что обеспечит совпадение оптических осей призмы-поляризатора и призмы-анализатора.

• **Удельное и молярное вращение.** На величину угла $[\alpha]$ влияет ряд факторов, в том числе, длина волны света, температура, толщина слоя анализируемого вещества, а при измерении оптической активности растворов веществ – еще концентрация и растворитель. Поэтому в качестве физической характеристики вещества используют не само значение угла $[\alpha]$, а расчетное значение *удельного вращения* $[\alpha]_D$, которое определяется по формуле

$$[\alpha]_D = \frac{\alpha}{lc},$$

где α – значение угла вращения в град; l – толщина слоя жидкости в кювете в дм; c – концентрация раствора в г/100 мл.

При записи удельного вращения верхним индексом указывается температура (обычно 15-25 °C), а нижним – длина волны пропускаемого света (в случае D-линии спектра натрия ставится индекс). Концентрацию (г/100 мл) и растворитель приводят после значения удельного вращения. Например, для D-винной кислоты $[\alpha]_D^{15} +2,6$ (с 10; метанол).

Так как в значение удельного вращения включена массовая характеристика концентрации, то ее нельзя применять, например, для сравнения оптической активности ряда соединений с различной молекулярной массой. В этих случаях используют *молекулярное вращение* $[M]$, которое рассчитывается по формуле

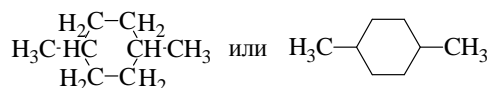
$$[M] = \frac{[\alpha]_D M}{100}.$$

6.1.1. Химическая структура, конфигурация, конформация

В настоящее время для описания строения органического соединения используются три основных понятия:

➤ **Химическая структура (конституция)** – порядок соединения атомов и типы связей в молекуле.

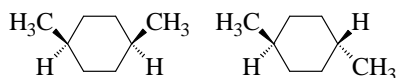
При упрощенной записи структур органических соединений химические связи обозначают прямыми линиями, подразумевая, что атомы углерода находятся в углах, образованных этими линиями.



химическая структура 1,4-диметилциклогексана

➤ **Конфигурация** – взаимное расположение в пространстве атомов и групп атомов, составляющих молекулу, без учета изменений, связанных с вращением вокруг одинарных связей.

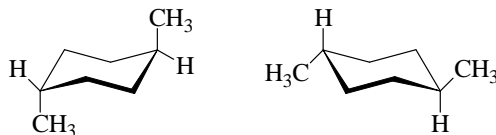
Например, в молекуле 1,4-диметилциклогексана метильные группы могут находиться по одну сторону от плоскости цикла или – по разные.



цис- и транс-конфигурации 1,4-диметилциклогексана

➤ **Конформация** – пространственное расположение атомов и групп атомов молекулы определенной конфигурации, возникающее в результате поворота вокруг одинарной связи.

Например, в молекуле *транс*-1,4-диметилциклогексана атомы углерода цикла находятся не в плоскости, а образуют пространственную структуру, называемую «кресло».

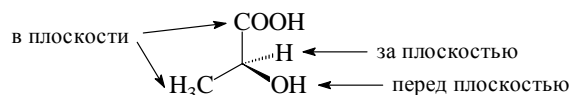


конформации «кресло» для транс-1,4-диметилциклогексана

6.1.2. Изображение пространственного строения молекул

Для изображения пространственного строения молекул на плоскости используют ряд стереохимических и проекционных формул.

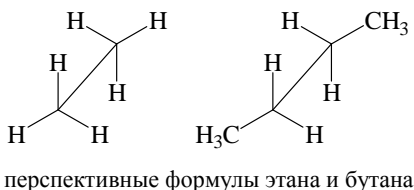
❖ **Стереохимические формулы.** Пространственное расположение заместителей у атомов углерода в sp^3 - и sp^2 -гибридизации (тетраэдрический и тригональный атомы углерода) можно показать с помощью клиновидных линий. Обычно закрашенный клин обозначает расположение заместителя перед плоскостью рисунка, а неокрашенный или заштрихованный клин – нахождение за плоскостью. Обычными линиями показывают связи находящиеся в плоскости рисунка.



Некоторыми авторами удаление заместителя за плоскость дополнительно подчеркивается направлением острия клина к заместителю. Часто в таких формулах центральный тетраэдрический атом углерода не указывается.



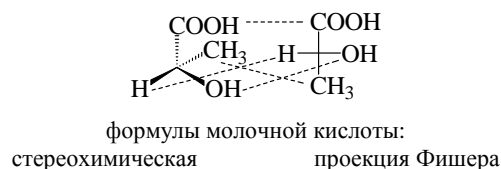
❖ **Перспективные формулы.** Они удобны для показа взаимного расположения заместителей у двух соседних атомов углерода. В таких формулах связь, соединяющая эти атомы углерода, удлинена.



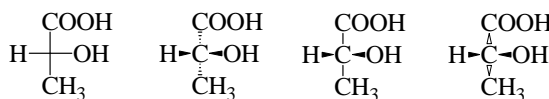
❖ **Проекционные формулы Фишера.** Для удобства работы с пространственными формулами молекул, в состав которых входит *асимметрический атом углерода*, Э. Фишер¹ предложил использовать плоскостные проекции (*проекция Фишера*).

➤ **Асимметрический атом углерода** – атом углерода, имеющий четыре различных заместителя.

- В *правильно расположенной* проекции Фишера:
 - асимметрический атом углерода обозначается пересечением взаимно перпендикулярных линий;
 - заместители, расположенные на горизонтальной линии, в пространстве находятся над плоскостью, а на вертикальной – под плоскостью;
 - наиболее окисленный атом углерода находится сверху;
 - наиболее длинная углеродная цепь представлена вертикально.



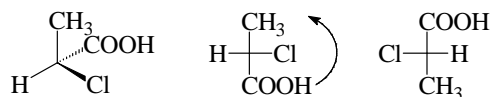
В настоящее время применяются и модернизированные изображения проекций Фишера, в которых используются клиновидное обозначение направления связей.



- **Правила работы с проекциями Фишера:**

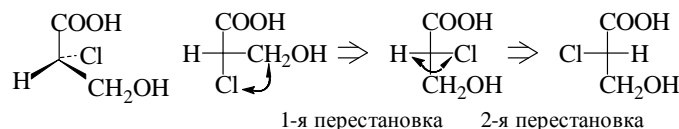
¹ Фишер Э. (1852-1919) – немецкий химик-органик. Основатель биоорганической химии. Провел фундаментальные исследования в химии углеводов, белков, пуриновых оснований. Лауреат Нобелевской премии 1902 г.

1. Разрешено разворачивать проекцию в плоскости без изменения конфигурации на 180°.



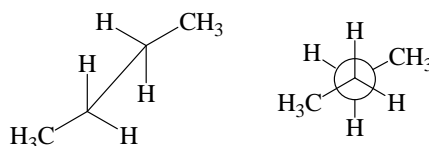
Например, в полученной выше проекции Фишера наиболее окисленный атом углерода находится внизу. Поворот в плоскости на 180° приводит к правильному виду проекции.

2. Запрещены повороты на 90° и 270°.
3. Четное число перестановок заместителей не изменяет конфигурацию молекулы.



В приведенном примере в первоначально полученной проекции наиболее длинная углеродная цепь не расположена вертикально. Две перестановки заместителей привели к нормальному виду проекции Фишера без изменения конфигурации.

❖ **Проекция Ньюмена**¹ обычно используют для рассмотрения конформаций молекулы. Такие проекции наиболее удобны для показа расположения в пространстве заместителей двух соседних углеродных атомов. Получаются они при проецировании перспективных формул молекул на плоскость перпендикулярную рассматриваемой С-С связи. Ближний атом углерода изображают точкой, дальний – кругом.

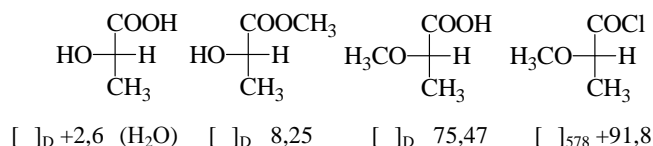


6.1.3. Стереохимические номенклатуры

Первоначально для обозначения правовращающих и левовращающих изомеров использовали, соответственно, обозначения (+) или *d* (от латинского *dextro* – право) и (–) или *l* (от латинского *laevo* – лево). В свою очередь рацемат обозначался (±) или *dl*.

Однако такой способ наименования не имел дальнейшей перспективы. Во-первых, знак оптического вращения является физической характеристикой вещества, зависящей от длины волны света, концентрации, растворителя и других факторов. Например, (–)-яблочная кислота в водных растворах с концентрацией 8,4% имеет $[\alpha]_D -2,3$, а при концентрациях 34% и 70%, соответственно, $[\alpha]_D 0$ и $[\alpha]_D +3,3$. Также одно и то же соединение в разных растворителях может быть как лево, так и правовращающим.

Во-вторых, и это более важно, знак вращения не дает нам представления о пространственном строении соединения. Для ряда производных с одинаковой конфигурацией асимметрического центра могут быть различными знаки оптического вращения.



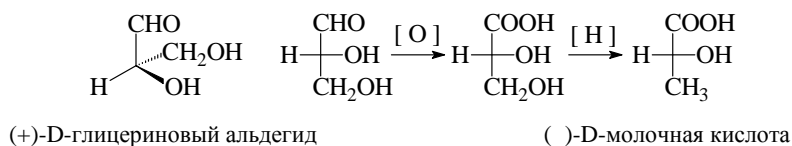
Все это обусловило разработку номенклатурных систем, позволяющих обозначить конфигурацию молекулы. Разберем основные виды стереохимических номенклатур, используемых в настоящее время.

❖ **DL-номенклатура.** Для обозначения конфигурации молекул Э. Фишером была предложена DL-номенклатура. По которой для определения конфигурации соединения его пространственную структуру необходимо сравнить со структурой стандартного вещества. В качестве такого стандарта в 1906 г. М. Розановым был предложен (+)-глицериновый альдегид, которому была приписана конфигурация, обозначаемая D. Соответственно, конфигурация его зеркального (–)-изомера обозначается

¹ Ньюмен М. (р. 1908) – американский химик-органик. Предложил формулу для изображения конформаций (1955 г.).

как L.

Если некоторое соединение может быть получено из глицеринового альдегида химическими реакциями, не затрагивающими асимметрический атом углерода, то его конфигурация имеет то же обозначение, что и у стандарта. Например, последовательное окисление альдегидной функции и восстановление первичного гидроксила (+)-D-глицеринового альдегида приводит к D-молочной кислоте, которая является левовращающей.



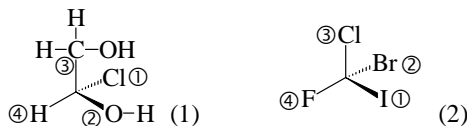
Таким образом, определение конфигурации нового соединения проводилось путем его химического преобразование в соединение с известной конфигурацией. Установленную данным способом конфигурацию называют *относительной*. С появлением рентгеноструктурного метода анализа для большого числа органических соединений была определена *абсолютная конфигурация* – реальное расположение атомов в пространстве. В частности была подтверждена конфигурация D-винной кислоты, первоначально установленная относительно D-глицеринового альдегида, что в свою очередь подтвердило правильность пространственного строения, предложенного М. Розановым для этого стандарта.

В настоящее время DL-номенклатура применяется для построения названий углеводов, гидрокси- и аминокислот. Для других классов органических веществ используют RS-номенклатуру.

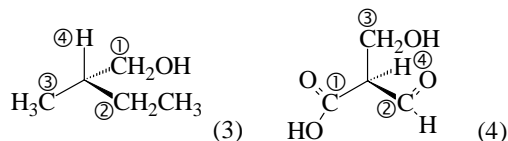
❖ **RS-номенклатура.** Р. Кан, К. Ингольд¹ и В. Прелог² предложили новую универсальную номенклатуру для обозначения конфигурации асимметрических центров. Для определения конфигурации необходимо:

1) установить старшинство атомов, окружающих асимметрический атом углерода.

▪ Старшинство определяется *порядковым номером* элемента в Периодической системе. Чем больше порядковый номер элемента, тем старше атом. Ниже приведены примеры расстановки старшинства атомов.



▪ Для одинаковых соседних атомов сравнивают *старшинство присоединенных к ним атомов* и т.д. Например, в структуре (3) атом углерода гидроксиметильной группы (одна связь на атом кислорода и две на атомы водорода) старше атома углерода этильного радикала (одна связь на атом углерода и две на атомы водорода), который старше атома углерода метильной группы (три связи на атомы водорода).

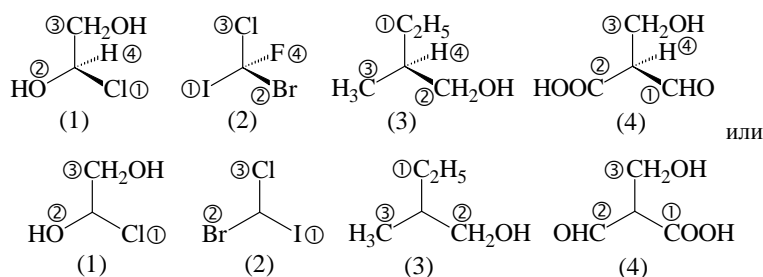


▪ *Кратные связи* рассматривают как соответствующее количество одинарных связей (C=O = 2 C-O). Атом углерода в ароматическом цикле приравнивают к трем C-C связям. Поэтому в соединении (4) атом углерода карбоксильной группы (три связи на атомы кислорода) старше атома углерода карбонильной группы (две связи на атомы кислорода и одна на атом водорода), который в свою очередь старше атома углерода гидроксиметильной группы (одна связь на атом кислорода и две на атомы водорода).

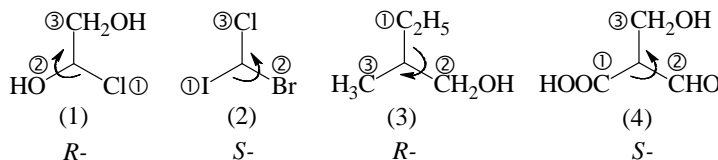
2) Молекулу располагают в пространстве так, чтобы заместитель с наименьшим номером был за-слонен от наблюдателя асимметрическим атомом.

¹ Ингольд К. (1893-1970) – английский химик. Основные работы посвящены физической органической химии, основателем которой он и является. Автор фундаментальных работ по кинетике и механизмам органических реакций.

² Прелог В. (1906-1998) – швейцарский химик. Основные работы в области синтеза цикланов и антибиотиков. Нобелевская премия 1975 г.

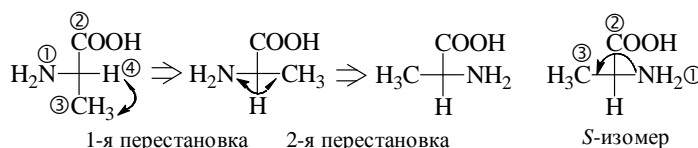


3) При уменьшении старшинства трех наблюдаемых заместителей по часовой стрелке изомер обозначается буквой *R* (*rectus* - правый), а если против часовой стрелки - *S* (*sinister* - левый).

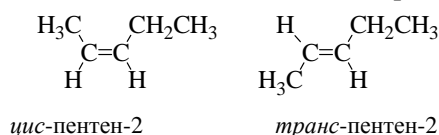


Соединение (2) по DL-номенклатуре однозначно назвать невозможно.

Возможно установление конфигурации по *RS*-номенклатуре и для *проекций Фишера*. После определения старшинства заместителей проекцию необходимо преобразовать таким образом, чтобы младший заместитель находился на вертикальной линии. В случае уменьшения старшинства трех оставшихся заместителей по часовой стрелке изомер имеет *R*-конфигурацию, в противном случае – *S*-конфигурацию.



❖ **цис-, транс- и E,Z-Номенклатуры.** Традиционно для *геометрических* изомеров расположение заместителей у связи C=C обозначают с помощью префиксов *цис*- (подобные заместители по одну сторону от двойной связи) и *транс*- (подобные заместители по разные стороны).

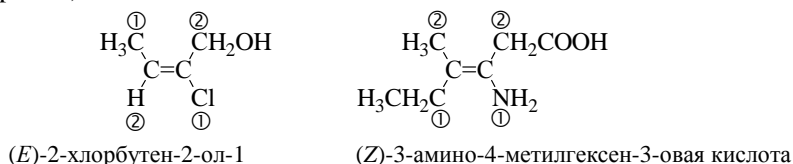


Однако такой способ описания конфигурации приемлем только для относительно простых соединений. В более сложных случаях используют *E,Z*-номенклатуру.

Конфигурация двойной связи по этой номенклатуре определяется следующим образом.

1) Устанавливается старшинство атомов, связанных с каждым из атомов углерода, соединенных двойной связью. Старшинство, как и в случае *RS*-номенклатуры, определяется по порядковому номеру соответствующего элемента в Периодической таблице. Чем больше порядковый номер элемента, тем он старше. У одинаковых атомов старшинство определяют по старшинству атомов, с которыми они связаны.

2) Оценивается взаимное положение старших атомов. Если они расположены по одну сторону плоскости двойной связи, то это *Z*-изомер (от нем. *zusammen* – вместе), а если по разные – *E*-изомер (от нем. *entgegen* – напротив).



6.1.4. Классификация видов изомерии

• **Основные типы изомерии.** Выделяют два основных типа изомерии:

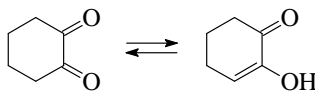
- *структурную*, связанную с различием соединений по химическому строению, и
- *пространственную (стереоизомерию)*, характерную для изомеров с разным расположением в пространстве входящих в их состав атомов.

В свою очередь, структурная изомерия подразделяется на два класса:

- *статическую* изомерию, связанную с изменением последовательности соединения атомов в молекуле и для которой характерно отсутствие превращения в обычных условиях одного изомера в другой,
- *динамическую* изомерию (*таутмерию*).

➤ **Таутимерия** – динамическая равновесная изомерия, возникающая в результате переноса атомов в виде ионов (наиболее часто – протона).

Таутимеры

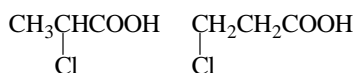


кетонная и енольная формы циклогександиона-1,2

- **Стереοизомерия** также делится на два основных типа:

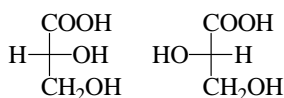
- *энантимерию* – существование соединения в виде двух неидентичных пространственных структур, представляющих собой зеркальные отображения друг друга, и
- *диастеремерию* – вид стереοизомерии, связанный с различием в пространственном строении соединений, не являющихся энантиомерами.

Структурные изомеры



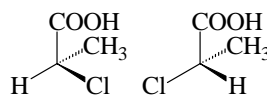
2-хлор- и 3-хлорпропионовые кислоты

Энантимеры



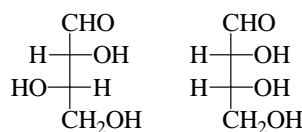
D- и L-глицериновые кислоты

Стереοизомеры



(R)- и (S)-2-хлорпропионовые кислоты

Диастереοмеры



D-треоза и D-эритроза

- Кроме того, в отдельную группу выделяют *конформационную* изомерию, в которой рассматривают наиболее характеристичные конформации молекул.

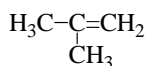
Большинство из указанных видов изомерии далее может подразделяться на различные типы. Более подробно каждый вид изомерии будет рассмотрен в последующих разделах.

6.2. СТРУКТУРНАЯ ИЗОМЕРИЯ

- ❖ **Статичная структурная изомерия** делится на три типа:

- *Изомерия углеродного скелета* – изомеры отличаются различным порядком соединения атомов углерода в ациклической или циклической молекуле.
- *Изомерия положения функциональных групп* обусловлена разным расположением функциональных групп (кратных связей) в соединении с одним и тем же углеродным скелетом.
- *Межклассовая изомерия* связана с различным порядком соединения атомов в молекуле, приводящего к образованию разных классов органических соединений.

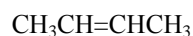
Изомерия углеродного скелета **Изомерия положения двойных связей** **Межклассовая изомерия**



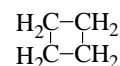
2-метилпропен



бутен-1

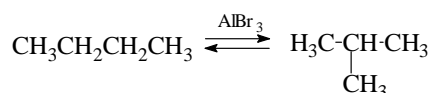


бутен-2



циклобутан

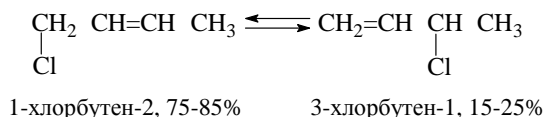
Статичные структурные изомеры устойчивы в обычных условиях, хотя возможен переход одного изомера в другой в специальных условиях – высокая температура и/или присутствие катализаторов. Например, равновесная смесь, образующаяся при действии на бутан бромида алюминия, содержит до 80% изобутана.



❖ **Таутомерия.** В отличие от статичных структурных изомеров таутомерные формы соединения образуют равновесную смесь при нормальных условиях.

В зависимости от строения соединения вклад каждого компонента в таутомерную смесь может изменяться в очень широких диапазонах. Так, циклогексанон содержит 0,02% енольной формы, а бензоилацетон – 99% енола.

Обычно таутомерия связана с переносом в структуре молекулы положительно заряженной частицы – *катионотропная* таутомерия. Так как чаще всего такой частицей является протон, то такой вид изомерии называют *прототропной*. Реже встречается *анионотропная* таутомерия, в которой мигрируют галогенид, гидроксид, ацилоксил и другие анионы.



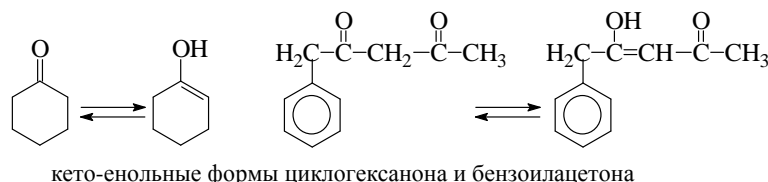
❖ **Основные типы таутомерии:**

▪ **Валентная таутомерия** – динамическое равновесное перераспределение связей между атомами без миграции заместителей. Например, при низких температурах устанавливается равновесие между циклооктатетраеном и бициклооктатриеном. При температуре выше –20 °С равновесие нацело смещено в сторону первого продукта.

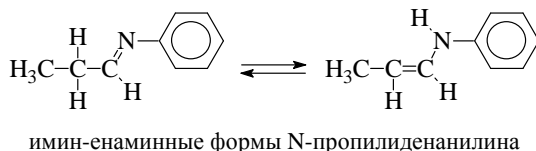


Для гомотропилидена обе формы равновероятны и таутомерный переход друг в друга осуществляется очень быстро. В его трициклическом производном бульвалене огромная скорость таутомерных превращений приводит к усреднению 1 290 600 теоретически возможных таутомеров и эквивалентности всех его 10 атомов водорода.

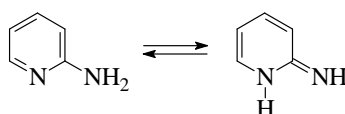
▪ **Кето-енольная таутомерия.** Равновесие устанавливается между кетонной и енольной (**-ен** – двойная связь, **-ол** – гидроксильная группа) формами. Для большинства карбонильных соединений основной является кетонная форма.



▪ **Имин-енаминная таутомерия** во многом аналогична кето-енольной таутомерии. Более того, основным способом получения иминов является конденсация карбонильных соединений с первичными аминами. В этом случае равновесие смещено в сторону более устойчивой иминной формы.



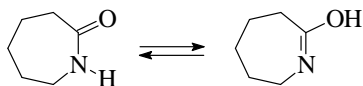
Как частный случай имин-енаминной таутомерии можно представить таутомеры 2-аминопиридина, из которых менее устойчивой формой является пиридониминная.



аминная и пиридониминная формы 2-аминопиридина

▪ **Лактим-лактаминная (амидо-имидольная) таутомерия.** Циклические амиды (лактамы) нахо-

дятся в равновесии с *имидольной* (**имид** – группа N=, **-ол** – группа -OH) формой – *лактимом*. В обычных условиях равновесие смещено в сторону более устойчивых лактамных производных.

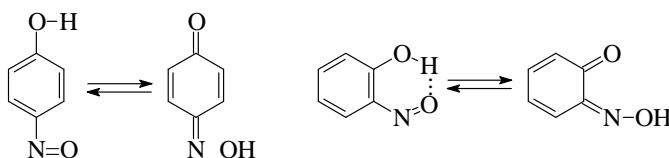


амидная и имидольная формы капролактама

■ **Нитрозо-оксимная таутомерия.** Первичные и вторичные нитрозоалканы подвергаются необратимым таутомерным превращениям в соответствующие оксими.

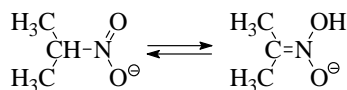


В тоже время нитрозофенолы и нитрозоанилины существуют в виде двух таутомерных форм. Такой вид таутомерии называют также *хинооксимной* таутомерией. На преобладание той или иной формы в равновесной смеси влияют различные факторы. Например, *p*-нитрозофенол преимущественно находится в хинооксимной форме, тогда как для *o*-нитрозофенола преобладающей является нитрозная форма, что объясняется стабилизацией структуры посредством внутримолекулярной водородной связи.



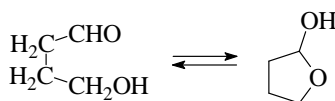
нитрозо- и хинооксимные формы: *p*-нитрозофенола и *o*-нитрозофенола

■ **Аци-нитро-таутомерия.** В нейтральной и щелочной среде первичные и вторичные нитроалкильные соединения находятся в равновесии с таутомерной *аци*-формой. Нитроформа существенно более устойчива по сравнению со своим таутомером. Например, равновесное содержание *аци*-формы для 2-нитропропана составляет около 0,3%.



нитро- и аци-формы 2-нитропропана

■ **Кольчато-цепная таутомерия.** Ряд бифункциональных соединений (- и - гидроксикальдегиды, гидрокси- и оксокислоты, углеводы) способны к внутримолекулярным реакциям и поэтому находятся в равновесии со своими циклическими формами. Например, в растворе 4-гидроксипентаналь в водном диоксане только 11,4% приходится на ациклическую форму.

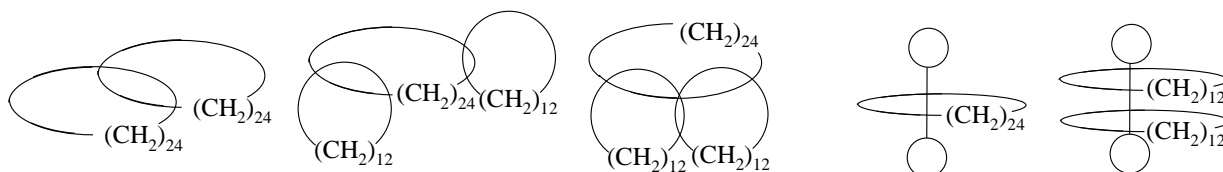


линейная и циклическая (лактольная) форма 4-гидроксипентанала

Более подробно основные типы таутомерии будут рассмотрены в соответствующих главах.

❖ **Топологическая изомерия.** В последние десятилетия ученые получили и исследовали новые типы химических соединений, в которых части молекулы соединены не химическими связями, механически. К ним, в частности, относят:

- *катенаны* – системы замкнутых друг на друга циклов,
- *ротоксаны* – циклические молекулы, сквозь которые проходит линейная молекула, имеющая на концах объемные заместители, препятствующие разделению частей такой структуры.



изомерные катенаны и ротоксаны

Для подобных типов соединений могут существовать различные изомеры, в том числе, и энантиомеры.

6.3. СТЕРЕОИЗОМЕРИЯ

6.3.1. Хиральность, энантиомеры

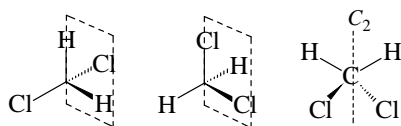
В основе объяснения существования пространственных (*конфигурационных*) изомеров лежит теория Я. Вант-Гоффа и Ж. Ле Беля о тетраэдрическом строении атома углерода. При рассмотрении пространственной структуры органических соединений видно, что одна часть молекул обладает *хиральностью*, а другая *ахиральна*.

➤ **Хиральность** (от греч. *cheir* – рука) с точки зрения строения химических соединений – несовместимость пространственной структуры молекулы со своим зеркальным отображением.

Хиральные молекулы не имеют *плоскости* и *центра симметрии*, но могут иметь *ось симметрии*.

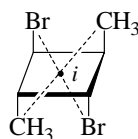
➤ **Плоскость симметрии** () проходит через молекулу так, что делит ее на две части, являющихся зеркальными отображениями друг друга.

➤ **Ось симметрии n -порядка (C_n)** – ось, проходящая через молекулу, при повороте вокруг которой на угол $360^\circ/n$ структура совмещается в пространстве с исходным изображением.

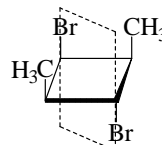


плоскости и ось симметрии в молекуле дихлорметана

➤ **Центр симметрии (i)** – условная точка, равноудаленная от одинаковых атомов или групп атомов молекулы.



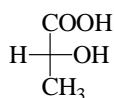
центр симметрии в молекуле
транс-1,3-дибром-*транс*-2,4-диметилциклобутана



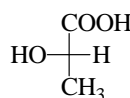
плоскость симметрии в молекуле
транс-1,3-дибром-*цис*-2,4-диметилциклобутана

❖ **Энантиомеры.** Значительная часть хиральных молекул может существовать в виде двух неидентичных зеркальных отображений – *энантиомеров*. Энантиомеры также называют *зеркальными изомерами*.

Энантиомеры обладают одинаковым набором физико-химических констант, проявляют одинаковые химические свойства, но различаются по знаку оптического вращения. Поэтому в качестве синонима энантиомерам используют термин *оптические изомеры*. Другим существенным различием для многих энантиомеров является их разное поведение в биологических системах. Например, в начале главы мы упоминали об энантиомерных право- и левовращающих молочных кислотах, полученных в разных биохимических процессах. Структуры и константы этих соединений приведены ниже.



D-молочная кислота
т. пл. 53 °C, $[\alpha]_D^{25}$ +2,6 (вода)



L-молочная кислота
т. пл. 53 °C, $[\alpha]_D^{25}$ +2,6 (вода)

Рацемическая молочная кислота, являющаяся смесью равных количеств энантиомеров, оптически неактивна и имеет т. пл. 18 °C.

• **Оптическая чистота.** Исследователи не всегда имеют дело только с индивидуальными энантиомерами или рацематами. Часто вещество представляет собой смесь зеркальных изомеров с содержанием одного из компонентов меньше 100%, но больше 50%. В таких случаях говорят об *оптической чистоте* соединения. Определить оптическую чистоту (%) можно по формуле:

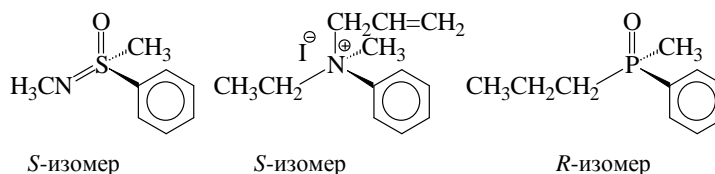
$$\text{оптическая чистота} = \frac{\text{смеси энантиомеров}}{\text{чистого энантиомера}} \cdot 100$$

При расчете оптической чистоты считают, что смесь состоит из чистого вещества и рацемата. Поэтому, если в смеси 10% энантиомера А и 90% энантиомера Б, то считают, что она состоит из 20% рацемата АВ и 80% чистого энантиомера Б, и, следовательно оптическая чистота смеси = 80%.

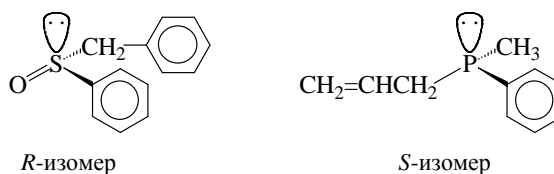
6.3.2. Основные причины хиральности молекул

Рассмотрим основные причины хиральности молекул органических соединений.

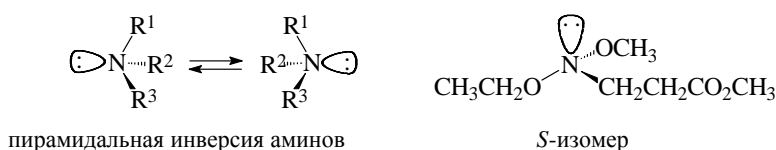
❖ **Хиральный центр.** Обычно хиральность связана с наличием хирального центра. Чаще всего в его качестве выступает асимметрический атом углерода. Однако хиральность проявляется и для имеющих тетраэдрическое строение четырехзамещенных производных кремния, серы, азота, фосфора и ряда других элементов.



■ Хиральные свойства выявлены также и для ряда *трехзамещенных* производных серы и фосфора, которые в пространстве имеют структуру пирамиды. Конфигурацию этих соединений можно рассматривать и как тетраэдрическую, если в качестве четвертого заместителя учитывать *p*-орбиталь неподеленной электронной пары.

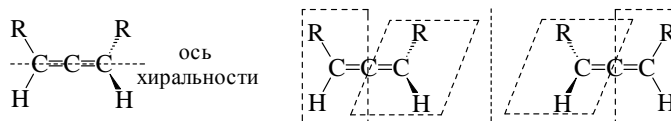


■ **Третичные амины** также имеют пирамидальное строение, но они не обладают конфигурационной устойчивостью, так как происходит *пирамидальная инверсия* – быстрое обращение конфигурации. Специальными методами, например, введением заместителей с гетероатомами, содержащими пару неспаренных электронов, можно повысить устойчивость конфигурации и выделить индивидуальные энантиомеры.

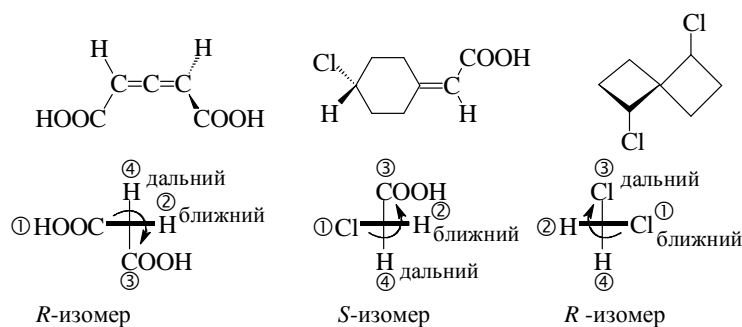


❖ **Ось хиральности.** Хиральными свойствами могут также обладать молекулы, не имеющие хирального центра, но которым присуща ось хиральности.

■ В качестве примеров соединений обладающих хиральной осью можно рассмотреть производные *алленов* – соединений, имеющих две двойные связи у одного атома углерода. Так как две π -связи в этих соединениях расположены во взаимно перпендикулярных плоскостях, то при наличии хотя бы по одному заместителю у концевых атомов углерода молекула может существовать в виде двух энантиомеров.

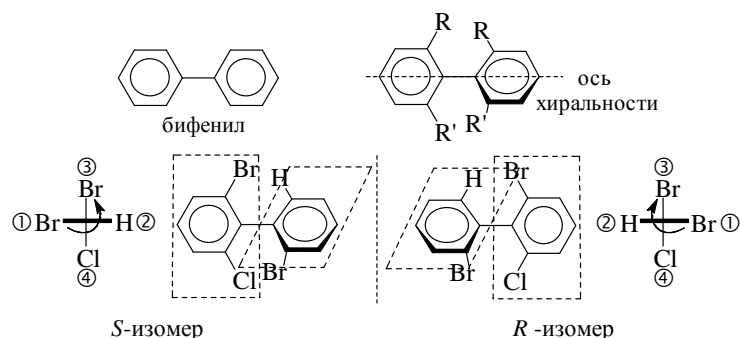


■ Такие же взаимно перпендикулярные плоскости существуют у замещенных циклоалканов с экзоциклической двойной связью и у *спиросоединений* – бициклических систем с одним общим углеродным атомом.

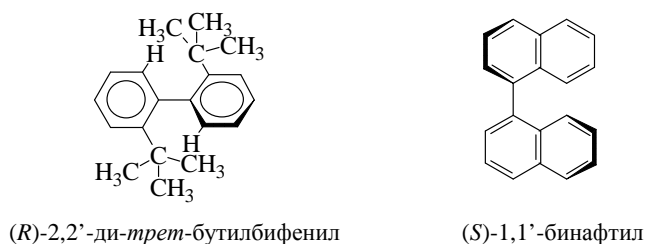


Так как у таких хиральных молекул существует четыре заместителя обеспечивающих несимметричность, то их конфигурацию можно обозначать с помощью R,S -номенклатуры. Для этого вначале определим старшинство ближних заместителей, а затем – дальних. Если старшинство 3 первых по старшинству заместителей уменьшается по часовой стрелке, то это R -изомер, если против – S -изомер.

Осью хиральности обладают также и ряд производных *бифенила*. Сама молекула этого углеводорода плоская. Взаимное отталкивание пространственно сближенных заместителей, введенных в положения 2,2', приводит к повороту вокруг $-$ связи. Дополнительное введение функций в положения 6,6' размещает циклы во взаимно перпендикулярных плоскостях. Если заместители в положениях 2,2' и 6,6' различны, то молекула может быть представлена в виде пары зеркальных изомеров. Такой тип стереоизомерии называют *атропоизомерией*. Аналогично алленовым производным конфигурация атропоизомеров обозначается в рамках R,S -номенклатуры.

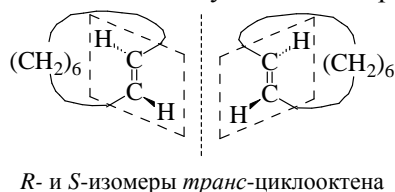


Ключевым моментом для реализации атропоизомерии является наличие стерических (пространственных) препятствий свободному вращению вокруг $-$ связи. Например, на отдельные стереоизомеры были разделены 2,2'-ди-*трет*-бутилбифенил и 1,1'-бинафтил, у которых объемные заместители в фенильных кольцах закрепляют конфигурацию молекул.

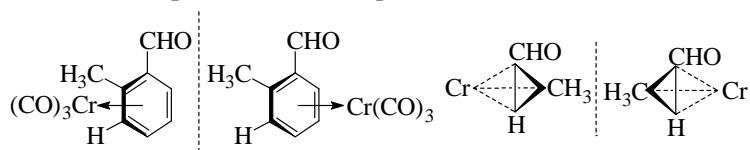


❖ **Плоскость хиральности.** Для проявления этого варианта хиральности молекула должна иметь плоскостной фрагмент, обычно $-$ связь или ароматический цикл, и с одной стороны этой плоскости «заместитель». Типичными примерами таких соединений являются *транс*-циклоалкены, комплексы алкенов или аренов и циклические производные аренов.

В *транс*-циклоалкенах углеводородная цепь располагается над плоскостью двойной связи, что дает молекуле возможность существовать в виде двух энантиомеров.

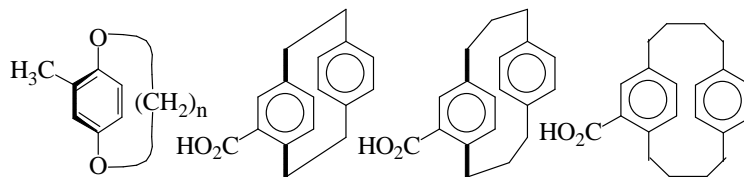


▪ Аналогично π -комплексы алкенов и аренов с производными металлов могут существовать в виде структур с неидентичными зеркальными отображениями.



R - и S -изомеры π -комплекса o -толуилового альдегида с трикарбониллом хрома

▪ Циклические полиметиленовые эфиры гидрохинона называют *анса-соединениями* (от лат. *ansa* – ручка), так как из-за пространственных препятствий полиметиленовая цепь располагается перпендикулярно плоскости фенола. При наличии хотя бы одного заместителя в ароматическом цикле возможна реализация двух зеркальных конфигураций.



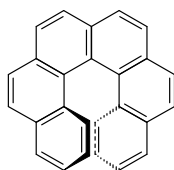
анса-соединение [2,2]-, [3,3]- и [4,4]-парациклофанкарбоновые кислоты

Существенную роль в устойчивости таких изомеров играет размер эфирного цикла. Так при $n=8$ соединение существует в виде двух энантиомеров, при $n=9$ нагрев выше 70°C приводит к рацемизации вещества, а в случае $n=10$ можно вести речь только о конформационных изомерах, но не о конфигурации.

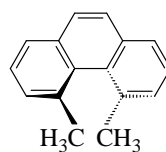
▪ Подобное явление наблюдается и для *парациклофанов* – циклических систем, в которых два бензольных цикла сшиты двумя олигометиленовыми цепями. Для [2,2]- и [3,3]-парациклофанкарбоновых кислот с этиленовыми и триметиленовыми мостиками существуют зеркальные изомеры, а в случае [4,4]-парациклофанкарбоновой кислоты с тетраметиленовыми мостиками возможен оборот бензольного цикла вокруг оси и оптические антиподы не были выделены.

❖ **Хиральная спираль.** Структуры ряда соединений в пространстве образуют элементы спирали, которая может быть как левозакрученной, так и правозакрученной. Разберем несколько примеров структур с хиральной спиралью.

В конденсированном многоядерном ароматическом соединении *гексагелицен* концевые ароматические циклы из-за взаимного отталкивания не могут располагаться в одной плоскости, а размещаются друг над другом, закручивая структуру в спираль. Аналогично в *4,5-диметилфенантрене* из-за стерических препятствий, создаваемых метильными группами, циклы выходят из одной плоскости, образуя фрагмент спирали. Данное соединение может быть разделено на индивидуальные энантиомеры, которые правда, легко рацемизируются.



гексагелицен



4,5-диметилфенантрен

6.3.3. Диастереомерия

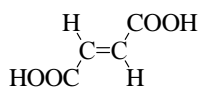
Диастереомеры в отличие от энантиомеров имеют различные физические константы и часто отличаются по химическим свойствам. Они подразделяются на две основные группы:

- *-диастереомеры*, которые отличаются различным расположением заместителей относительно плоскости симметрии σ -связи, и
- *-диастереомеры*, имеющие два или более асимметрических центра, или особого строения циклические производные.

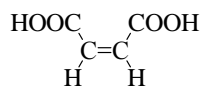
❖ **-Диастереомерия (геометрическая изомерия).** Алкены общей формулы $\text{RR}^1\text{C}=\text{CR}^2\text{R}^3$ при условии $\text{R} \neq \text{R}^1$ и $\text{R}^2 \neq \text{R}^3$ могут существовать в виде диастереомеров (*геометрических* изомеров). Следует выделить два условия, необходимых для существования геометрических изомеров. Первое –

наличие π -связи, препятствующей свободному вращению и, соответственно, переходу одного изомера в другой. Второе – нелинейность структуры, в результате чего заместители различным образом размещаются в пространстве.

Геометрические изомеры различаются по физико-химическим свойствам. Например, фумаровая и малеиновая кислоты имеют свой индивидуальный набор констант и, кроме того, малеиновая кислота способна образовывать циклические ангидриды, а фумаровая нет.



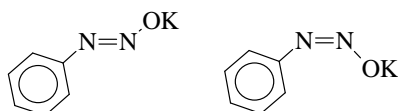
фумаровая кислота, т. пл. 296,4 °C



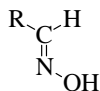
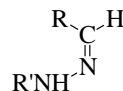
малеиновая кислота, т. пл. 140 °C

Для обозначения конфигурации π -диастереомеров с достаточно простой структурой используют *цис*-, *транс*-номенклатуру, а для более сложных – *E*, *Z*-номенклатуру.

Этот тип изомерии также относится к другим соединениям, содержащим двойную связь, например, существуют геометрические изомеры относительно связи $\text{N}=\text{N}$ у арилдиазотатов.

*транс*- и *цис*-фенилдиазотат калия

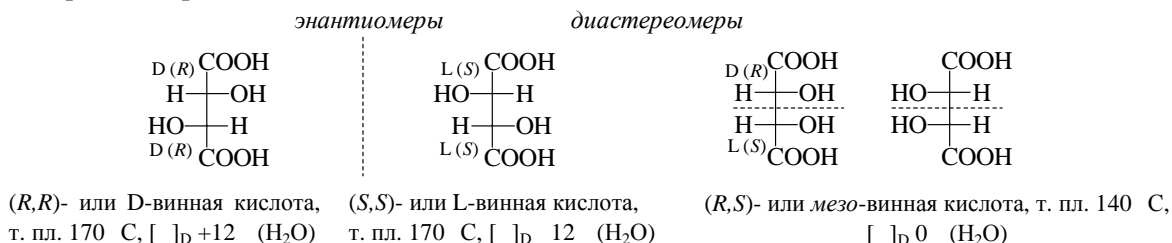
■ **Син-, анти-изомерия.** Связь $\text{C}=\text{N}$ достаточно прочна и нелинейно связана с заместителями, что обеспечивает возможность существования π -диастереомеров для соединений с такой группировкой. Для обозначения конфигурации подобных соединений традиционно используют обозначения *син*- и *анти*-, которые аналогичны понятиям *цис*- и *транс*-.

*анти*-конфигурация для азометина*син*-конфигурация для оксима*анти*-конфигурация для гидразона

Следует учитывать, что для разных классов соединений обозначения *син*- и *анти*- относят к разным группировкам. Так, для азометинов оценивают взаимное расположение радикалов у связи $\text{C}=\text{N}$, а у оксимов и гидразонов сравнивают положение атома водорода у углерода и заместителя у атома азота.

❖ **-Диастереомерия.** Типично проявление этого типа стереоизомерии для соединений, имеющих два и более асимметрических центра. Теоретическое количество стереоизомеров определяется по формуле $N = 2^n$, где n – число асимметрических атомов. В число этих пространственных изомеров входят как энантиомеры, так и диастереомеры.

Традиционным является рассмотрение этого явления на примере молекулы винной кислоты $\text{HO}_2\text{CCH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$, содержащей два асимметрических атома углерода. Теоретическое количество стереоизомеров для этого соединения $N = 2^2 = 4$.



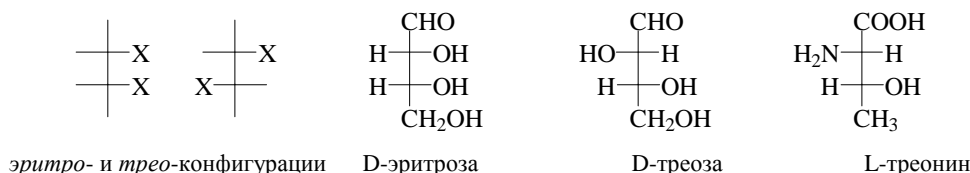
Рассмотрим возможные пространственные структуры для этого соединения. Левая пара представляет собой зеркальные изомеры. Первую из них обозначают как D-винную кислоту, так как оба асимметрических центра имеют D-конфигурацию, или (*R,R*)-винную кислоту. Вторую, соответственно, как L- или (*S,S*)-винную кислоту. Как энантиомеры они отличаются только знаком вращения плоскополяризованного луча света.

Вторая пара проекций из-за наличия внутренней плоскости симметрии является идентичными

При определении конфигурации нижнего асимметрического атома углерода структуру необходимо повернуть в плоскости на 180°, так как по правилам работы с проекцией Фишера наиболее окисленный атом углерода должен находиться сверху.

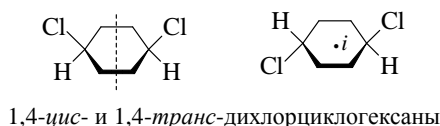
изображениями и представляет собой *мезо*-форму винной кислоты. *Мезо*-винная кислота по отношению к D- или L-винной кислоте является -диастереомером, со своим набором физико-химических констант. Так как верхняя и нижняя части молекулы являются зеркальными отображениями друг друга, то она оптически не активна.

Конфигурацию диастереомеров с двумя асимметрическими центрами также обозначают с помощью префиксов *эритро*- и *трео*-, для которых функциональные группы в проекции Фишера находятся, соответственно, по одну сторону или по разные. Эти конфигурационные обозначения вошли в состав ряда тривиальных названий, например, моносахариды троза и эритроза, аминокислота треонин.



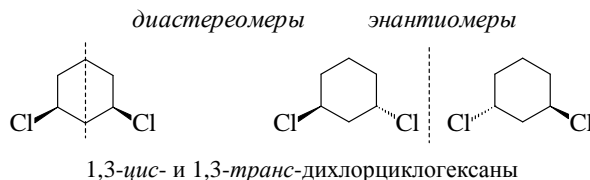
L-винная кислота, как продукт окисления соответствующего моносахарида, в этом случае называется D-треаровой, а *мезо*-винная кислота – эритровой кислотой.

❖ **Диастереомерия циклических производных.** Дзамещенные циклоалканы с точки зрения стереохимии во многом подобны алкенам. Отсутствие свободного вращения вокруг -связей и нелинейность молекулы приводит к возможности существования диастереомерных молекул. Для обозначения конфигурации таких молекул используют обозначения *цис*- и *транс*-.

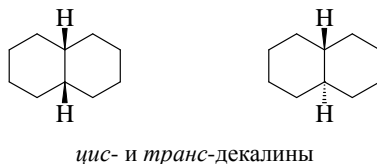


Следует особо отметить, что диастереомерными могут быть и ахиральные молекулы. Например, из двух диастереомеров: 1,4-*транс*-дихлорциклогексана и 1,4-*цис*-дихлорциклогексана, первая молекула имеет центр симметрии, а вторая – плоскость симметрии, следовательно, они ахиральны.

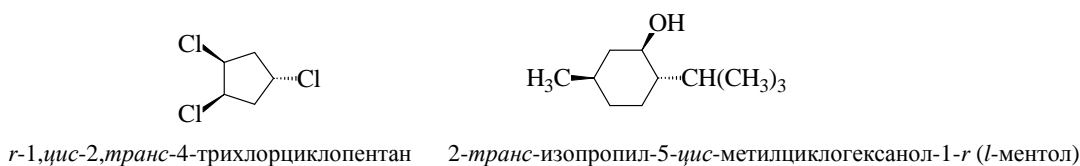
В свою очередь, 1,3-*транс*-дихлорциклогексан, который в отличие от 1,3-*цис*-дихлорциклогексана не имеет плоскости симметрии, – хирален и существует в виде двух энантиомеров.



■ Еще одним примером *цис*-,*транс*-изомерии могут послужить конденсированные *би*циклоалканы.

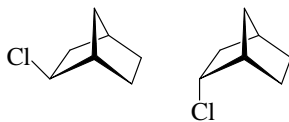


■ Более сложно обозначить *конфигурацию* трех- и более замещенных циклов. Вначале выбирается заместитель, относительно которого рассматривается расположение в пространстве других заместителей. В качестве точки отсчета берется или старшая по правилам ИЮПАК функциональная группа или заместитель с меньшим локантом. Обозначают такой центр буквой *r*.



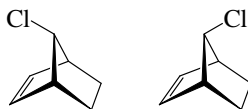
■ Для описания конфигурации производных би- и полициклических систем используют префиксы *экзо*- (направление заместителей во внешнюю сферу молекулы) и *эндо*- (направление заместителей в

тителей во внутреннюю сферу молекулы).



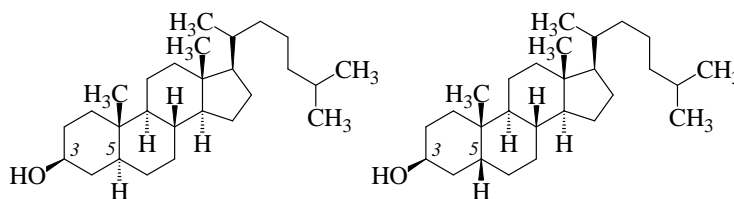
экзо- и эндо 1-хлорнорборнаны

В ряде случаев определения *син*- и *анти*- используют и для обозначения конфигурации соединений, не содержащих азота. Например, для производных норборнена конфигурация *анти*- показывает удаленное положение в пространстве функциональной группы относительно двойной связи, а *син*- – сближенное.



син- и *анти* 7-хлорнорборнаны

Для обозначения конфигурации *стероидных* соединений – производных пергидроциклопета-нофенантрена, имеющих тривиальные названия, используют Δ -систему. В этом случае полициклическую систему рассматривают как находящуюся в плоскости листа бумаги. Заместители, расположенные под плоскостью, обозначают символом Δ , а находящиеся над плоскостью – ∇ .



5 -холестанол (дигидрохолестерин)

5 -холестанол (копростерин)

6.3.4. Рацемические смеси и принципы их разделения на энантиомеры

Равные количества энантиомеров образуют *рацемическую смесь* или иначе *рацемат*. Взаимная компенсация оптических свойств зеркальных антиподов приводит к отсутствию оптической активности для рацемата. Обычно рацемическая смесь образует отдельную форму кристаллов и по этой причине имеет индивидуальную температуру плавления и растворимость. Например, рацемическая винная кислота (иначе ее называют *виноградной* кислотой) оптически не деятельна, имеет т. пл. 206 °С и растворимость 20,6 г в 100 г воды по сравнению с 139 г / 100 г воды для D- и L-винных кислот и 125 г / 100 г воды для *мезо*-винной кислоты.

Большинство соединений с асимметрическим атомом углерода синтезируются в виде рацемической смеси. Кроме того, в определенных условиях индивидуальные энантиомеры могут превращаться в свои антиподы – *рацемизироваться*. По этим причинам перед исследователями часто стоит проблема разделения рацематов на индивидуальные энантиомеры.

Первым эту задачу решил Л. Пастер¹, который установил, что натрийаммониевая соль винной кислоты образует две формы кристаллов, являющихся зеркальными отображениями друг друга. Данное обстоятельство позволило ему механически с помощью лупы и пинцета выделить чистые энантиомеры. Так как образование разных кристаллических форм энантиомеров встречается очень редко, то данный подход к разделению рацемических смесей скорее является исключением, чем общим способом.

❖ **Разделение рацематов в виде диастереомерных солей.** В отличие от энантиомеров диастереомеры отличаются по физико-химическим свойствам и смесь диастереомеров обычно можно разделить, подобрав условия кристаллизации одного из компонентов. Поэтому первым общим методом разделения рацематов является их разделение на антиподы путем превращения в диастереомеры.

¹ Пастер Л. (1822-1895) – французский химик и микробиолог. Первым разделил оптические антиподы. Изучал процессы брожения. Разработал учение об искусственной иммунизации, открыл метод обеззараживания нагреванием (*пастеризация*).



Наиболее просто такой вариант разделить для аминов и карбоновых кислот, которые легко образуют аммонийные соли. Кроме того, из природных источников было выделено достаточное количество оптически чистых карбоновых кислот (D-(+)-винная, D-(–)-яблочная, D-(–)-миндальная и др.) и аминов (алкалоиды: хинин, стрихнин, бруцин; и полученные синтетически (R)-(+)-ментиламин, (R)- и (S)-1-фенилэтиламинами), что позволяет разделять как рацемические амины, так и рацемические кислоты.

Разберем этот способ разделения рацематов на реальном примере. (R,S)-2-Фенилизомаляную кислоту нейтрализовали (R)-1-фенилэтиламином. Полученную смесь диастереомерных (R)(S)- и (R)(R)-солей перекристаллизовали из водного этанола и получили кристаллическую (R)(R)-аммонийную соль, которую подкислили и извлекли чистую (R)-2-фенилизомаляную кислоту с выходом 67%.

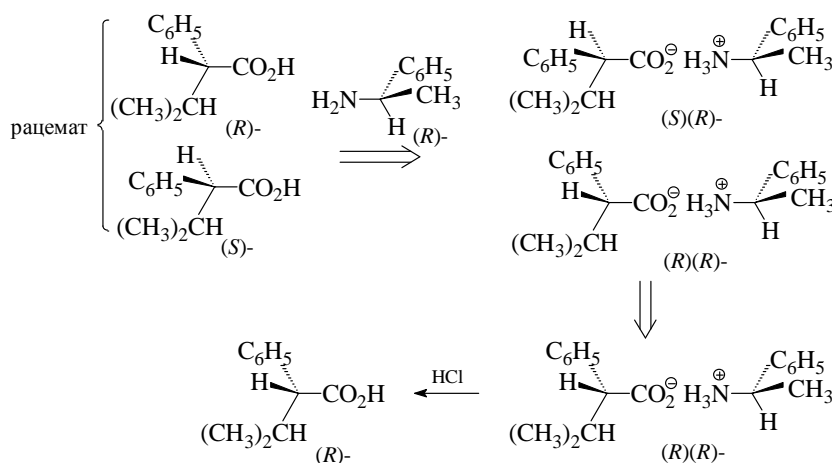
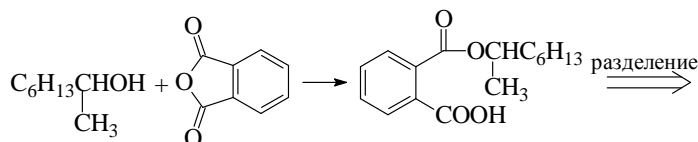


Рис. 6.2. Схема выделения (R)-2-фенилизомаляной кислоты из рацемической смеси

Как в рассмотренном случае, так и во многих других, выделение второго энантиомера из лучше растворимой соли бывает затруднено. Обычно это затруднение решают подбором другого энантиомера. Например, при разделении (R,S)-1-фенилэтиламина вначале обработкой (S)-яблочной кислотой выделили менее растворимую (R)(S)-соль и затем сам (R)-1-фенилэтиламин. Из маточного раствора выделяют смесь аминов, обогащенную (S)-энантиомером которую нейтрализуют (RR)-винной кислотой, откристаллизовывают соответствующую соль (S)-амин и после разложения аммонийной соли получают оптически чистый (S)-1-фенилэтиламин.

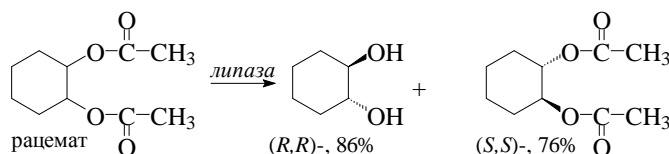
Данный метод можно расширить и на некоторые другие классы органических соединений. Так, для разделения на энантиомеры октанола-2 его предварительно действием фталевого ангидрида превели в рацемический моноэфир фталевой кислоты, который затем разделили с помощью оптически активного амина на диастереомеры. Диастереомерные соли разложили соляной кислотой, а фталаты омылили раствором щелочи и получили индивидуальные энантиомерные спирты.



❖ **Ферментативный метод разделения рацематов.** Еще Л. Пастер продемонстрировал возможность выделения L-винной кислоты при культивировании *Penicillium glaucum* в растворе, содержащем рацемическую виноградную кислоту. В процессе развития микроорганизм в основном потреблял D-кислоту. Таким способом можно выделить только один из пары энантиомеров, а второй безвозвратно теряется.

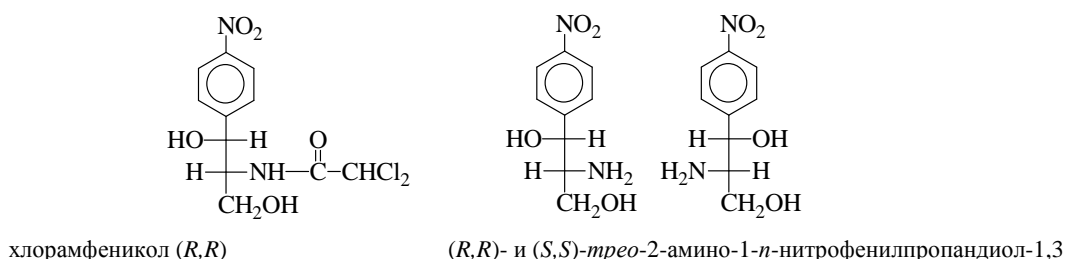
Более эффективно использование ферментов – белковых катализаторов биохимических про-

цесов, специфически воздействующих на субстрат с определенной конфигурацией. Наиболее широко применяют различные *липазы* (*эстеразы*), расщепляющие сложноэфирную связь и *ацилазы*, гидролизующие амидную связь. Например, при действии липазы на дицетат рацемического *транс*-циклогександиола-1,2 сложноэфирные связи разрушаются только для (*R,R*)-изомера. После чего разделить два различных химических соединения достаточно просто.

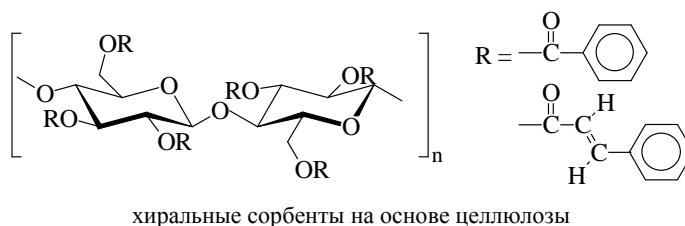


❖ **Кристаллизация под действием энантиомерных затравок.** В некоторых случаях при добавлении в насыщенный раствор рацемата затравки чистого энантиомера удастся выкристаллизовать один антипод.

Например, при промышленном синтезе антибиотика *хлорамфеникола* (*левомецитина*) его синтетический предшественник получается в виде рацемической смеси (*R,R*)- и (*S,S*)-*трео*-2-амино-1-*n*-нитрофенилпропандиола-1,3. Биологически активный (*R,R*)-изомер можно выделить добавлением в пересыщенный раствор, частично нейтрализованный соляной кислотой, затравку (*R,R*)-энантиомера, что вызывает его выкристаллизацию.



❖ **Хроматография на хиральных носителях.** В настоящее время для разделения рацематов все шире используются хроматографические методы с использованием хиральных носителей. В первых экспериментах в качестве оптически активных сорбентов в основном использовали белки и углеводы, но такие фазы были малоэффективны и неудобны в работе. Долгое время в качестве оптически активной неподвижной фазы используют модифицированную целлюлозу, с чьей помощью осуществлено большое количество разделений рацемических смесей.



Современные исследователи предпочитают выполнять задачу выделения индивидуальных энантиомеров из рацематов с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) при использовании в качестве сорбентов модифицированных силикагелей. Обычно в качестве хиральных модификаторов используют производные α -аминокислот.



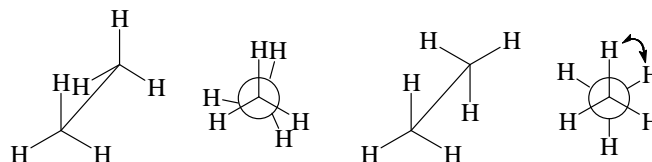
6.3.5. Конформационная изомерия

Теоретически количество конформационных (*поворотных*) изомеров может быть бесконечным, так как формально поворот молекулы вокруг σ -связи даже на незначительный угол приводит к новой конформации. Практически рассматривают только наиболее значимые, принципиально отличающиеся

ся поворотные изомеры. Из числа таких характеристичных конформаций выделяют наиболее устойчивые состояния – *конформеры*.

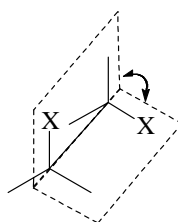
❖ **Конформации этана.** Рассмотрим молекулу этана в виде перспективных формул и в проекциях Ньюмена. Можно выделить две основных конформации:

- *заслоненную* – в проекции Ньюмена видно, что связи С-Н строго расположены друг за другом, торсионные углы $=0, 120, 240$;
- *заторможенную* – в проекции Ньюмена видно, что связи С-Н равномерно удалены друг от друга, торсионные углы $=60, 180, 300$.



заслоненная и заторможенная конформация этана

➤ **Торсионный угол** – двугранный угол между плоскостями, проходящими через связи соседних атомов.



Наименее устойчивой или иначе обладающей максимальной внутренней энергией является полностью заслоненная конформация. Повышение внутренней энергии этого поворотного изомера связано с наличием *напряжения противолежащих связей* (иначе *торсионного* или *питчеровского* напряжения), возникающего при взаимном отталкивании электронных облаков сближенных С-Н связей. Внутренняя энергия молекулы понижается при повороте вокруг С-С связи и становится наименьшей при переходе к заторможенной конформации, для которой торсионное напряжение минимально.

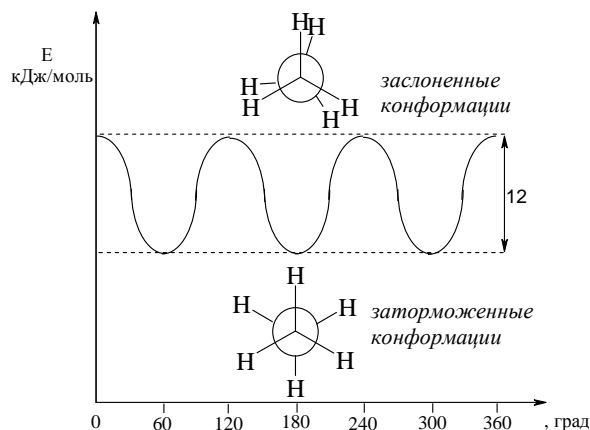


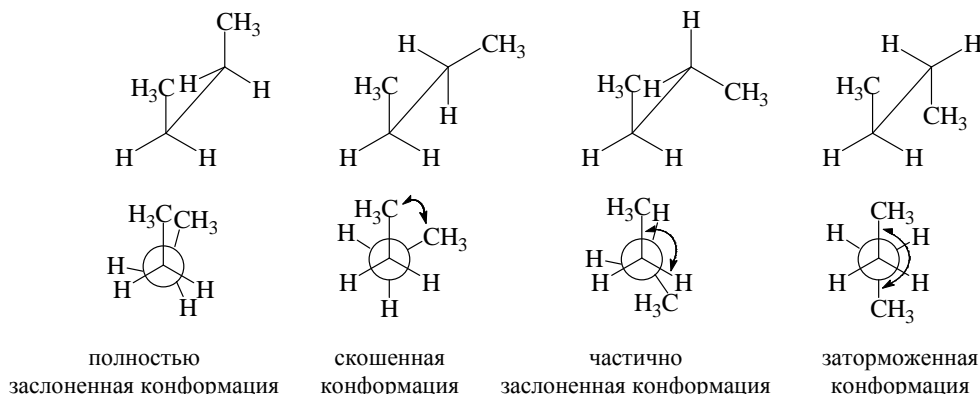
Рис. 6.3. Диаграмма изменения потенциальной энергии конформаций этана

Разницу в энергии между заторможенной и заслоненной конформациями можно рассматривать как энергетический *барьер вращения*, препятствующий молекуле переходить в состояние с максимальной внутренней энергией. Для молекулы этана барьер вращения невелик ~ 12 кДж/моль и легко преодолевается за счет тепловой энергии, поэтому в обычных условиях в молекуле этана происходит свободное вращение вокруг С-С связи.

❖ **Конформации бутана.** Удобно рассматривать молекулу бутана как дизамещенный этан. В зависимости от угла поворота заместителей по связи С2-С3 выделяют четыре характеристичных конформации:

- *полностью заслоненную (син-планарную)* – связи С-Н и С-С расположены друг за другом, торсионный угол $=0$;

- *скошенную (гош или син-клинальную)* – торсионный угол $\approx 60^\circ$;
- *частично заслоненную (анти-клинальную)* – отличается от полностью заслоненной конформации тем, что связи C-C не совпадают, торсионный угол $\approx 120^\circ$;
- *заторможенную (анти-планарную)* – торсионный угол $\approx 180^\circ$.



Максимальной потенциальной энергией обладает *син-планарная* конформация, для которой наряду с торсионным напряжением реализуется *ван-дер-ваальсовое* напряжение – отталкивание групп, в данном случае метильных, сближенных на расстояние меньшее суммы их ван-дер-ваальсовых радиусов.

Минимальная внутренняя энергия характерна для *анти-планарной* конфигурации, лишенной напряжений. Барьер вращения для молекулы бутана составляет ~ 25 кДж/моль, в результате чего при комнатной температуре заслоненные конформации не реализуются, а 69% молекул этого вещества находятся в самой устойчивой заторможенной *анти-конформации* и 31% - в *гош-конформации*.

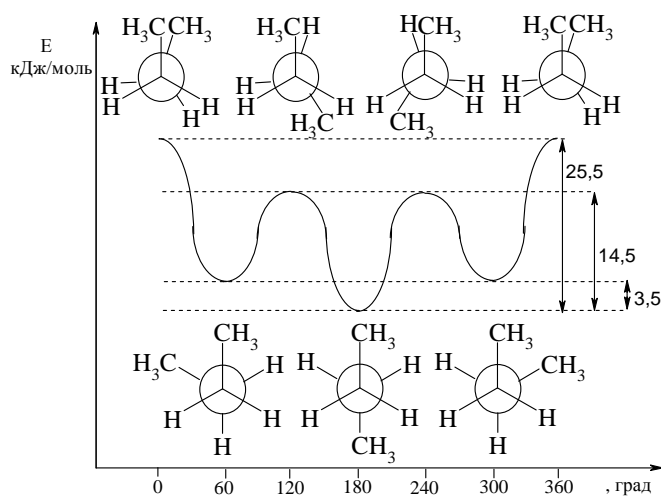
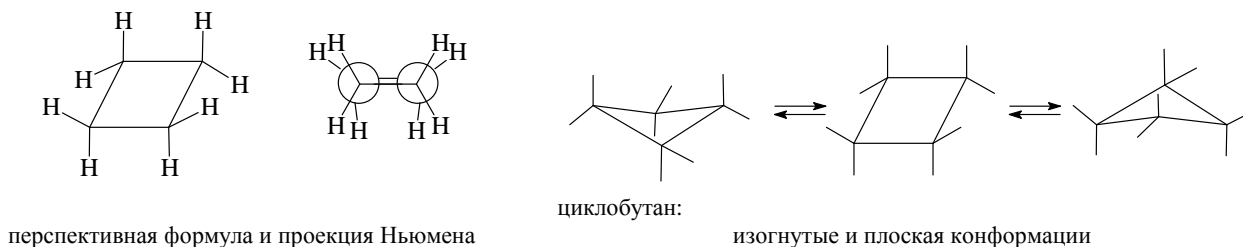


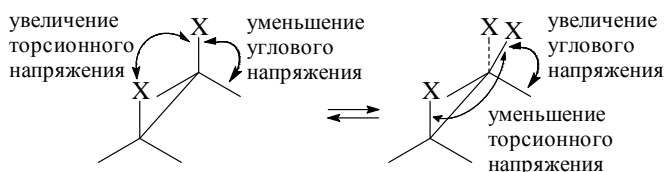
Рис. 6.4. Диаграмма изменения потенциальной энергии конформаций бутана

❖ **Конформации циклобутана.** В случае плоской структуры циклобутана в молекуле реализуется сильное торсионное напряжение, поэтому молекула выходит из плоскости с отклонением атомов углерода на $25-30^\circ$. Так как барьер перехода в плоское состояние составляет ~ 6 кДж/моль, то в нормальных условиях осуществляются быстрые колебания в разные стороны от плоскости.

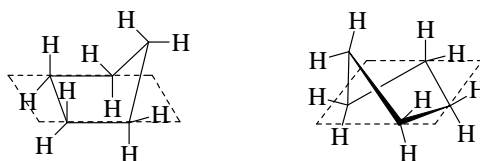


Большее отклонение не происходит из-за увеличения *углового (байеровского)* напряжения – отталкивания электронных облаков связей C-C при отклонении от нормального угла между связями

атома углерода в sp^3 -гибридном состоянии - $109^\circ 28'$. Таким образом, реальная конформация циклобутана определяется взаимным уравниванием сил торсионного и байеровского напряжения.

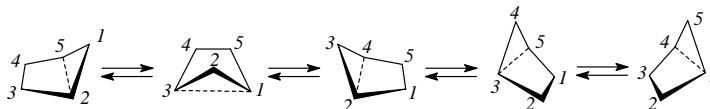


❖ **Конформации цикlopентана.** Аналогично циклобутану из-за торсионного напряжения, которое оценивают в 10-11 кДж/моль, молекула цикlopентана не является плоской, хотя в плоской структуре внутренний угол равный 108° практически не отличается от нормального тетраэдрического угла, т.е. угловое напряжение отсутствует. Из пространственных конформаций выделяют конформацию «конверт» – четыре атома углерода в плоскости и один вне плоскости, и конформацию «полукресло» («твист») – три атома углерода в плоскости и по одному над и под плоскостью.



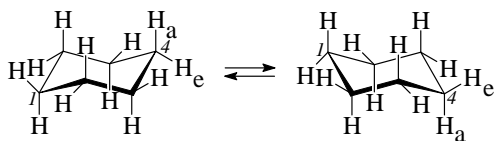
конформации «конверт» и «полукресло» для цикlopентана

Разница в энергии этих конформеров невелика («полукресло» немного стабильнее), поэтому каждый атом углерода с большой скоростью по очереди находится над плоскостью, в плоскости и под плоскостью. Процесс взаимного перехода конформеров друг в друга называют *инверсией*. Часто инверсию конформаций, например «конверта», рассматривают как «псевдовращение».

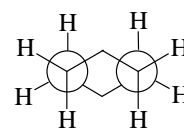


❖ **Конформации циклогексана.** Для этого углеводорода существует несколько неплоских конформаций, отличающихся своей устойчивостью.

■ Самая устойчивая конформация циклогексана – «кресло». В проекции Ньюмена видно, что все связи имеют углы близкие к валентным углам атома углерода в sp^3 -гибридизации (нет углового напряжения), также отсутствует торсионное и ван-дер-ваальсовое напряжение. В этой конформации различают *аксиальные* (а - перпендикулярны плоскости цикла) и *экваториальные* (е - параллельны плоскости цикла) заместители.



инверсия конформации «кресло» для циклогексана

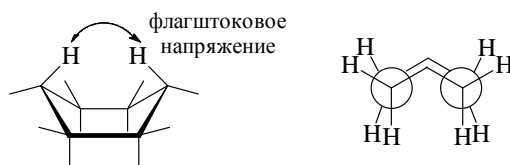


проекция Ньюмена для циклогексана

Конформация «кресло» может переходить в другую конформацию «кресло» (инверсия цикла), при этом аксиальные заместители становятся экваториальными и наоборот.

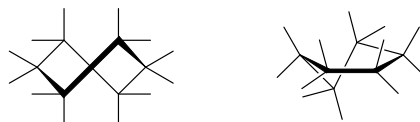
■ При переходе одного атома углерода конформации «кресло» из положения под плоскостью вверх над плоскостью образуется конформация «ванна» (в англоязычной литературе ее называют «лодка»). Данная конформация лишена углового напряжения. Однако, проекция Ньюмена показывает, что в такой конформации большинство связей находится в заслоненном положении, т.е. реализуется значительное торсионное напряжение.

Кроме того, атомы водорода у верхних атомов углерода (так называемые *флажетоковые* атомы) сближены на расстояние 0,183 нм и испытывают ван-дер-ваальсовое напряжение. Напряжение, возникающее между структурно удаленными, но пространственно сближенными атомами, называют *трансанулярным* или *прелогговским* напряжением. В целом конформация «ванна» значительно менее устойчива (на 23-25 кДж/моль) по сравнению с конформацией «кресло».



конформация «ванна» для циклогексана и ее проекция Ньюмена (для упрощения ряд атомов водорода не указан)

- «Твист»-конформация или иначе «искаженная ванна» занимает промежуточное по устойчивости положение между конформациями «кресло» и «ванна». Самая неустойчивая конформация – «полутвист» или «полукресло», в которой четыре атома углерода находятся в одной плоскости, пятый – над плоскостью, а шестой – под плоскостью.



конформации «твист» и «полутвист» для циклогексана

Если рассмотреть диаграмму инверсии конформации «кресло» для циклогексана, то видно, что «полутвист»-конформация является переходной между стабильными конформациями «кресло» и «твист», а конформация «ванна» – между двумя «твист»-конформерами.

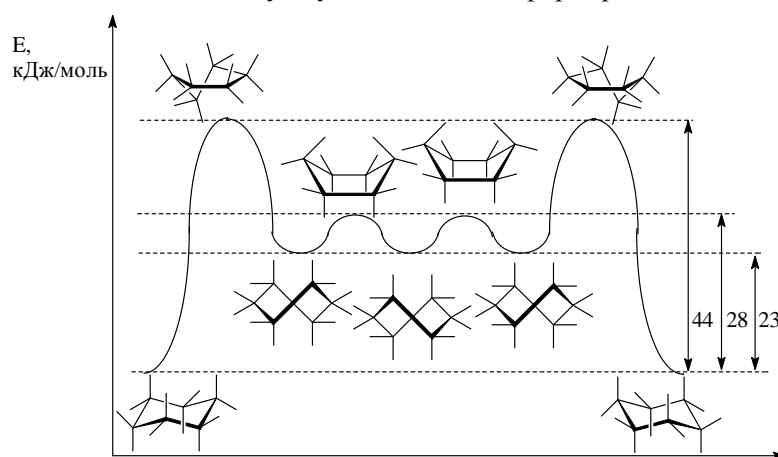
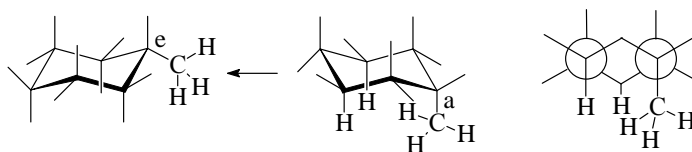


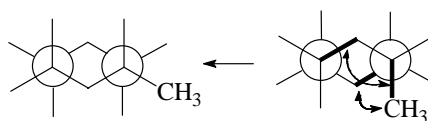
Рис. 6.5. Диаграмма инверсии конформации «кресло» для циклогексана

- ❖ **Конформации метилциклогексана.** Нахождение заместителей, особенно объемных, в аксиальном положении невыгодно из-за ван-дер-ваальсового напряжения с другими аксиальными заместителями, находящимися через один атом углерода. Такое напряжение также называют *1,3-диаксиальным*.



1,3-диаксиальное напряжение в конформации «кресло» метилциклогексана

Дополнительное напряжение в конформацию вносит нахождение заместителя в *гош*-конфигурации по отношению к С-С связи цикла. Такое напряжение часто называют *гош-бутановым* взаимодействием. В результате этих напряжений происходит инверсия цикла, в котором объемный заместитель занимает устойчивое экваториальное положение. В таком случае говорят, что произошло «закрепление» конформации.



гош-бутановые взаимодействия для аксиальной ориентации конформации «кресло» метилциклогексана

Конечно, существенную роль в устойчивости конформаций играет эффективный объем замес-

тителя. Например, содержание конформера с экваториальной ориентацией заместителя в случае метилциклогексана составляет 95%, для изопропилциклогексана – 98%, а *трет*-бутилциклогексан на 100% находится в конформации с экваториальным расположением алкильной группы. В таблице 6.1 приведено сравнение ван-дер-ваальсовых радиусов атомов и группировок с содержанием экваториального конформера.

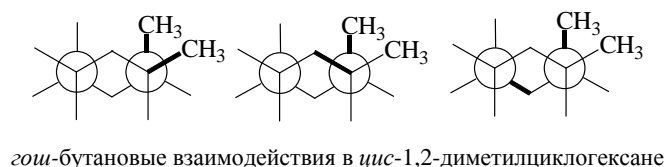
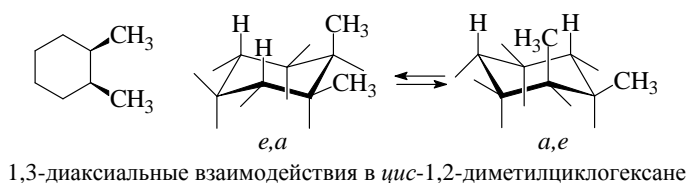
Таблица 6.1

Влияние ван-дер-ваальсовых радиусов заместителей на содержание *e*-конформера в замещенных циклогексанах

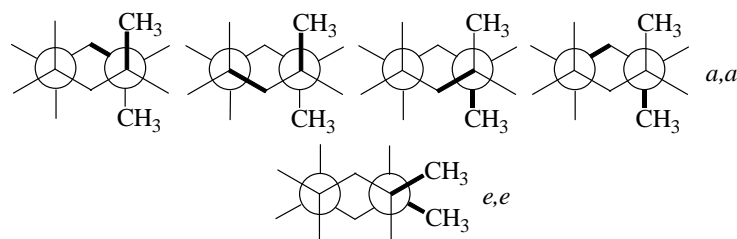
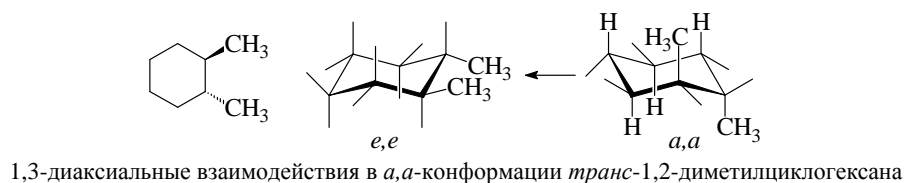
Заместитель	H	F	Cl	Br	CH ₃
Ван-дер-ваальсов радиус, нм	0,120	0,147	0,175	0,185	0,20
Содержание <i>e</i> -конформера, %	50	57	62	66	95

❖ **Конформации 1,2-диметилциклогексана.** Для дизамещенных циклоалканов действуют те же закономерности, что были обсуждены ранее. В качестве примера рассмотрим конформации 1,2-диметилциклогексана. Это соединение существует в виде пары *цис*- и *транс*-диастереомеров.

цис-1,2-Диметилциклогексан существует в виде равновесной смеси конформеров с одним аксиальным и одним экваториальным заместителем (*e,a*-конформер). Метильные группы в этих конформациях участвуют в 1,3-диаксиальном взаимодействии и трех *гош*-бутановых взаимодействиях.



транс-1,2-Диметилциклогексан, соответственно, может находиться в виде *e,e*- и *a,a*-конформаций. Последняя практически не реализуется, так как у нее две метильные группы с 1,3-диаксиальным взаимодействием и четыре *гош*-бутановых взаимодействия, тогда как в *e,e*-конформере только одно *гош*-бутановое взаимодействие.



гош-бутановые взаимодействия в *a,a*- и *e,e*-конформациях *транс*-1,2-диметилциклогексана

Сравнение напряжений, возникающих в 1,2-*транс*- и 1,2-*цис*-изомерах, показывает большую устойчивость *транс*-формы. Экспериментально определенная разница в энергии этих диастереомеров составляет около 8 кДж/моль.

Конформации больших по размеру циклов, а также некоторых би- и полициклических систем будут рассмотрены в главе «Циклоалканы».

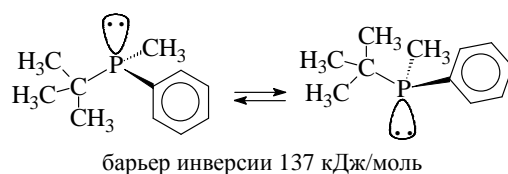
6.3.6. Относительность понятий химическая структура, конфигурация и кон-

формация

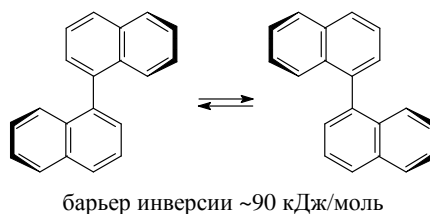
Основные понятия, которыми мы оперируем в концепции изомерия, – химическая структура, конфигурация и конформация в определенной степени условны. Определяющую роль играют условия, в котором находится соединение, и экспериментальный метод, которым мы определяем структуру соединения. Например, рассмотренные в разделе «структурная изомерия», взаимопревращения бутан – изобутан и таутомерные взаимопревращения, типа кетон – енол, не имеют принципиальных химических различий.

Различие в понятиях «конформация» и «конфигурация» часто связаны с энергетическим барьером перехода одного стереоизомера или конформера в другой. Энергия, необходимая для изменения конфигурации, обычно существенно выше, чем для конформационных изменений. Причем, ученые не пришли к единой точке зрения о точной величине энергетического барьера, позволяющей разграничить эти понятия.

Например, для тризамещенных фосфинов барьер инверсии находится в пределах 125-145 кДж/моль, а для замещенных сульфоксидов – 145-190 кДж/моль. Поэтому эти соединения при комнатной температуре существуют в виде индивидуальных энантиомеров, а при нагревании могут рацемизироваться.



При обсуждении причин хиральности разбирались соединения, например, производные бифенила, в которых объемные заместители препятствовали конформационным превращениям, что позволило выделить индивидуальные энантиомеры. Чем меньше количество заместителей в *орто*-положениях бифенила, тем больший объем они должны иметь, чтобы не допустить свободного вращения вокруг –связи.



Более того, в этом разделе приводились данные по *анса*-соединению с мостиком (CH₂)₉, которое до 70 °C существует как энантиомер, а выше переходит в смесь конформеров.

В ряде случаев разделить изомерные соединения на индивидуальные вещества не возможно. Например, некоторые таутомеры малоустойчивы и существуют в очень малых количествах. Аналогично, большинство смесей конформеров не возможно разделить на отдельные компоненты. Об их существовании обычно судят по спектральным данным. Но и в этих случаях условия эксперимента играют решающую роль. Так, различие в сигналах конформаций хлорциклогексана с аксиальной и экваториальной ориентацией связей C–Cl удается наблюдать с помощью ИК-спектроскопии при комнатной температуре, в ПМР-спектрах – при температуре ниже -100 °C, а разделить на индивидуальные вещества эти конформеры удалось только при -150 °C.

Глава 7

АЛКАНЫ

➤ **Алканами** называются соединения с открытой цепью общей формулы C_nH_{2n+2} .

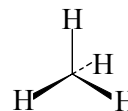
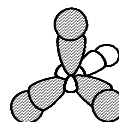
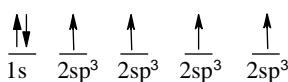
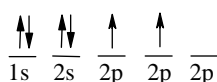
Это простейший класс органических соединений, не содержащих каких-либо функциональных групп. Другое название рассматриваемых соединений – *предельные углеводороды* – указывает на их химическую особенность, т.е. насыщенный характер: все атомы углерода соединены посредством одинарной связи. Еще одно название этого класса углеводородов – *парафины* (от лат. *parum* – мало и *affinis* – сродство), указывает на химическую инертность и имеет скорее историческое значение.

С главы «Алканы» начинается рассмотрение классов органических соединений во всех учебниках органической химии. Это связано с тем, что, во-первых, предельные углеводороды наиболее просты по своему строению и поэтому усвоение материала по изложенной теме не представляет особого труда. Во-вторых, алканы, находящиеся в нефти и природных газах являются основным промышленными источниками различных органических соединений, которые получают трансформацией алканов путем введения в них разнообразных функциональных групп. В-третьих, названия алканов лежат в основе номенклатуры органических соединений, т.к. соответствующие углеродные скелеты присутствуют в большинстве органических веществ.

7.1. СТРОЕНИЕ И НОМЕНКЛАТУРА АЛКАНОВ

7.1.1. Строение метана

Для того чтобы воссоздать картину атома углерода, образующего четыре ковалентные связи, необходимо обратиться к его возбужденному электронному состоянию. Оно включает образование четырех новых внешних орбиталей путем гибридизации $2s$ -орбитали и всех трех $2p$ -орбиталей. Четыре гибридные орбитали обладают одинаковой энергией, и каждая из них называется $2sp^3$ -орбиталью (подробнее см. Главу 3 «Основы теории электронного строения органических молекул»).



основное и sp^3 -гибридное состояния углерода

структура метана

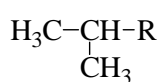
Какое преимущество дает подобная гибридизация? В отличие от негибридизированных s - и p -орбиталей, sp^3 -орбиталь имеет одну «переднюю» большую долю и одну «заднюю» малую долю. Угол между гибридными орбиталями $109^\circ 28'$, что соответствует максимальному удалению четырех орбиталей друг от друга. Такая конфигурация обеспечивает наиболее полное перекрывание «передней» доли sp^3 -орбиталей углерода с другими орбиталями, например, s -орбиталью атомов водорода в метане, что ведет к уменьшению общей энергии молекулы.

Атомы в молекулах метана и других алканов связаны прочными σ -связями, связи C–C и C–H неполярны. Для алканов характерны реакции с гомолитическим разрывом ковалентной связи, так как энергия гомолитического разрыва связи C–H значительно меньше энергии соответствующего гетеролитического процесса. Обычно такие реакции протекают под действием таких высокорекционных частиц как свободные радикалы. Ввиду полного насыщения связей для алканов характерны реакции замещения, в частности, свободно-радикального замещения.

7.1.2. Номенклатура алканов

Родоначальником класса алканов является метан CH_4 . Первые четыре предельных углеводорода имеют полутривиальные названия: CH_4 – метан, C_2H_6 – этан, C_3H_8 – пропан, C_4H_{10} – бутан; названия остальных образованы от соответствующих греческих числительных с добавлением окончания –**ан** (см. Табл. 7.1).

В химической литературе линейность структуры алканов часто подчеркивают, добавляя к названию префикс **н-** (нормальный), например, **н-бутан**. В тривиальных названиях изомерных структур алканов широко используются приставка **изо-**, относящаяся к структурам типа:



R = -CH₃ (изобутан), -CH₂CH₃ (изопентан), -CH₂CH₂CH₃ (изогексан).

Таблица 7.1

Систематические названия линейных алканов

Формула	Название	Формула	Название	Формула	Название	Формула	Название
C ₅ H ₁₂	пентан	C ₁₁ H ₂₄	ундекан	C ₂₀ H ₄₂	эйкозан	C ₃₀ H ₆₂	триаконтан
C ₆ H ₁₄	гексан	C ₁₂ H ₂₆	додекан	C ₂₁ H ₄₄	генэйкозан	C ₄₀ H ₈₂	тетраконтан
C ₇ H ₁₆	гептан	C ₁₃ H ₂₈	тридекан	C ₂₂ H ₄₆	докозан	C ₅₀ H ₁₀₂	пентаконтан
C ₈ H ₁₈	октан	C ₁₄ H ₃₀	тетрадекан	C ₂₃ H ₄₈	трикозан	C ₆₀ H ₁₂₂	гексаконтан
C ₉ H ₂₀	нонан	C ₁₅ H ₃₂	пентадекан	C ₂₄ H ₅₀	тетракозан		и т.д.
C ₁₀ H ₂₂	декан		и т.д.		и т.д.	C ₁₀₀ H ₂₀₂	гектан

Названия высших алканов представляют собой комбинацию греческого числительного и суффикса **-ан**. Например: C₁₄₅H₂₉₂ – пентатетраконтагектан.

В номенклатуре ИЮПАК предельный углеводород с разветвленной углеродной структурой рассматривается как углеводородная цепь, в которой один или несколько атомов водорода заменены на углеводородные радикалы (названия радикалов см. главу «Номенклатура»). Для построения названия любого алкана необходимо:

- 1) выбрать самую длинную и самую разветвленную цепь;
- 2) цепь пронумеровать со стороны ближайшего разветвления, если ответвления расположены симметрично, то цепь нумеруют так, чтобы заместители получили минимальный набор номеров (локантов) или меньший номер получил первый по алфавиту заместитель;
- 3) название составляют из перечисления *в алфавитном порядке* заместителей с указанием их локантов и количества и слитно записанного названия соединения-основы (алкана с соответствующим числом углеродных атомов). Например:

$\begin{array}{ccccccc} & & \text{CH}_2\text{CH}_3 & & & & \\ & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 \\ \text{CH}_3 & \text{CH} & \text{CH} & \text{CH}_2 & \text{CH} & \text{CH}_3 \\ & & & & & \\ & \text{CH}_3 & & & \text{CH}_3 & \end{array}$ <p>2,5-диметил-3-этилгексан</p>	<p>Горизонтальная цепь состоит из 6 атомов углерода и имеет максимальное количество ответвлений (три). Цепь пронумерована слева, так как в этом случае заместители получают меньшие локанты (2,3,5), чем при нумерации справа (2,4,5).</p>
$\begin{array}{ccccccc} & & \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2 & & & & \\ & 7 & 6 & 5 & 4 & 3 & \\ \text{CH}_3 & \text{CH}_2 & \text{CH} & \text{CH} & \text{CH} & \text{CH}_3 \\ & & & & & \\ & \text{CH}_3\text{CH}_2 & & \text{CH}_2\text{CH}_3 & & \end{array}$ <p>3-метил-4-пропил-5-этилгептан</p>	<p>Заместители имеют одинаковые локанты при нумерации с любой стороны. Выбрано направление, при котором меньший локант получил первый по алфавиту заместитель (метил, а не этил).</p>

7.1.3. Изомерия алканов

Для алканов характерен только один вид структурной изомерии – изомерия углеродного скелета, которая начинает реализовываться начиная с бутана. Число структурных изомеров быстро растет с числом углеродных атомов. Если гексан имеет 5 изомеров, то декан уже 75.

Число изомеров для любого гомолога нельзя вычислить по какой-либо формуле. Однако существуют специальные математические приемы, позволяющие вычислить количество изомеров для гомолога с числом углеродов n+1, если известно число изомеров предшествующего углеводорода. Ниже приведена таблица 7.2, в которой указано количество изомеров в зависимости от длины углеводородной цепи алканов.

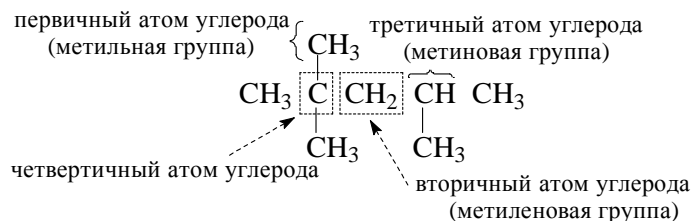
Таблица 7.2

Зависимость количество изомеров от длины цепи алканов C_nH_{2n+2}

n	Количество изомеров	n	Количество изомеров
1	1	8	18
2	1	9	35
3	1	10	75
4	2	15	4347
5	3	20	336 319
6	5	25	36 797 588
7	9	30	4 111 846 763

Изомерия на примере бутанов была впервые предсказана и изучена А. Бутлеровым. Изомерные пентаны (их структуры приведены на стр. 49) были синтезированы его учеником М. Львовым. Синтез изомерных гептанов был осуществлен в 1929 г., а изомерных октанов – в 1946 г.

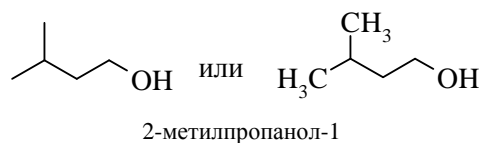
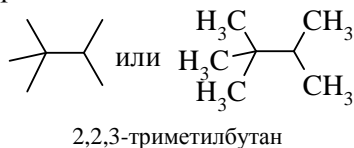
В метане и этане все атомы водорода равноценны (эквивалентны), но уже в структуре пропана различают атомы водорода, входящие в метильные группы и метиленовую группу. Соответствующие атомы углерода называют первичными (связаны с одним атомом углерода) и вторичным (связан с двумя атомами углерода). В более сложных по строению алканах могут находиться третичные, имеющие три связи С-С, и четвертичные углеродные атомы – связаны с четырьмя атомами углерода.



На примере уже простых алканов видно, что полные структурные формулы достаточно громоздки, особенно при изображении сложных молекул. Поэтому в настоящее время предложено использовать *сжатую структурную формулу*, в которой ковалентные связи опускают, а одинаковые группы, связанные с одним атомом, записывают в скобках, указывают их число, например:



В настоящее время все шире используются упрощенные – *скелетные формулы*. В них химические связи обозначают прямыми линиями, подразумевая, что атомы углерода находятся в углах, образованных этими линиями, или на конце линии. В виде символов обозначаются только гетероатомы, а также атомы водорода, входящие в состав функциональных групп. В некоторых случаях концевые атомы углерода также обозначаются.



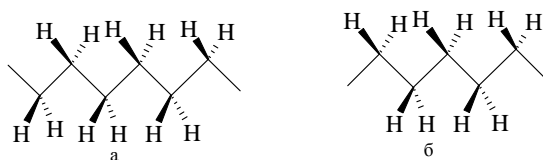
7.2. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

При комнатной температуре первые четыре *n*-алкана – газы, предельные углеводороды C_5 – C_{17} – жидкости, далее – твердые вещества. Легколетучие жидкие алканы имеют запах бензина, а газообразные алканы и высшие углеводороды не обладают запахом.

Температуры кипения и плавления алканов повышаются с увеличением числа углеродных атомов. Процесс кипения и плавления требует преодоления сил межмолекулярных взаимодействий в жидкости и твердом теле. Повышение температуры плавления и кипения с увеличением молекулярной массы можно объяснить возрастанием межмолекулярных сил при увеличении размеров молекул.

Изомер с разветвленной цепью кипит при более низкой температуре, чем нормальный, т.к. межмолекулярные силы взаимодействия меньше для изоалканов по сравнению с неразветвленными алканами. Температуры кипения повышаются на 20–30 °С с увеличением длины цепи на один атом углерода. Этот инкремент сохраняется не только для алканов, но также и для некоторых других гомологических рядов. Алканы с разветвленной структурой плавятся при более высокой температуре, чем с нормальной. Чем симметричнее построена молекула, тем прочнее ее упаковка в кристалл и тем выше температура плавления.

В гомологическом ряду разность температур плавления у двух соседних алканов постепенно уменьшается. От метана до *n*-тетракозана углеводороды с четным числом атомов углерода, имеющие моноклинную кристаллическую решетку, плавятся выше, чем образующие ромбические кристаллы соседние углеводороды с нечетным числом атомов углерода. Эта закономерность объясняется тем, что температура плавления является функцией энергии кристаллической решетки, которая, в свою очередь, зависит от типа решетки и формы молекулы. Поскольку обычно *n*-алканы находятся в *антиперипланарной* конформации, то конечные метильные группы в цепи с четным числом углеродных атомов имеют *транс*оидное расположение (а), а в цепи с нечетным числом атомов углерода – *цис*оидное расположение (б):

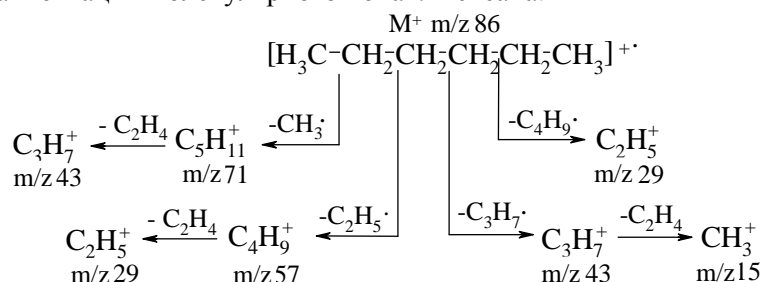


Плотность алканов возрастает с увеличением размеров молекулы, но имеет тенденцию к пределу около 0,8, т.е. все алканы легче воды. Это не удивительно. Почти все органические соединения имеют плотность, меньшую плотности воды, поскольку, как и алканы, они состоят в основном из углерода и водорода. В общем случае, чтобы соединение было тяжелее воды, оно должно содержать тяжелый атом, например, брома, хлора или иода.

7.2.1. Спектроскопия алканов

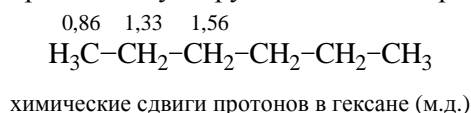
Поскольку для алканов нет специальных качественных химических реакций, то для их характеристики большое значение имеют спектральные методы.

- **Электронная спектроскопия.** Под действием света в алканах возможны только $\sigma \rightarrow \sigma^*$ электронные переходы. Соответствующие им полосы поглощения находятся в дальней ультрафиолетовой области и не могут быть обнаружены при помощи обычных УФ-спектрофотометров. На этом основано использование жидких алканов в электронной спектроскопии в качестве растворителей.
- **ИК-спектроскопия.** Для алканов характеристическими являются полосы валентных и деформационных колебаний связей C–H. Как правило, валентные (симметричные и антисимметричные) колебания этих связей наблюдаются в спектре в виде комплексной полосы в области $2970\text{--}2850\text{ см}^{-1}$, а полосы деформационных колебаний C–H в метильных, метиленовых и метиновых группах проявляются в области $1470\text{--}1350\text{ см}^{-1}$.
- **Масс-спектрометрия.** Масс-спектры алканов содержат большое число линий. Пик молекулярного иона M^+ обычно имеет небольшую интенсивность, которая уменьшается с увеличением длины цепи или степени ее разветвленности. Основное направление распада молекулярного иона связано с отщеплением алкильных радикалов и образованием ионов состава $[C_nH_{2n+1}]^+$. В качестве примера приведена схема фрагментации молекулярного иона *n*-гексана.



Ионы $[C_nH_{2n+1}]^+$, в свою очередь, способны к дальнейшей фрагментации образуя серии ионов $[C_nH_{2n}]^+$ и $[C_nH_{2n-1}]^+$.

- **Спектроскопия ПМР.** Протоны алканов, как наиболее экранированные, резонируют в сильном поле в области 0,8–1,8 м.д. (здесь и далее химические сдвиги приведены в шкале δ относительно тетраметилсилана). Близость химических сдвигов сигналов протонов групп CH_3 (0,8–1,0 м.д.), CH_2 (1,1–1,6 м.д.) и CH (1,4–1,8 м.д.), а также спин-спиновое расщепление этих сигналов приводит к появлению сложных мультиплетов, которые зачастую трудно поддаются расшифровке.



7.3. ПОЛУЧЕНИЕ АЛКАНОВ

При получении органических соединений большое значение имеет масштаб производства. При промышленном синтезе решающую роль играет стоимость и доступность исходных материалов, а также экологичность производства. Высокая степень чистоты исходных веществ требуется не во всех случаях. В лабораторных условиях наибольшее внимание уделяется выходу продуктов реакции, оригинальности метода, высокой степени чистоты получаемых соединений, а цена не всегда играет основную роль.

7.3.1. Промышленные способы

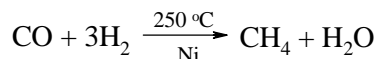
Алканы от метана до *n*-пентана и даже до ундекана получают фракционной перегонкой нефти или природного газа. После пентана число изомеров для каждого гомолога становится настолько большим, а различия в температурах кипения настолько малы, что индивидуальные соединения уже трудно выделить из смеси.

В промышленности в последнее время все большее значение приобретают методы отделения *n*-алканов от разветвленных с помощью соединений включения – *клатратов*. Эти методы основаны на различной способности молекул, отличающихся по форме и величине, размещаться между молекулами некоторых твердых веществ, имеющих слоистую или сетчатую кристаллическую структуру. Извлеченные в виде клатратов вещества достаточно легко освобождаются от «хозяина». В нефтеперерабатывающей промышленности наиболее широко используются в качестве клатратообразователей мочевины, тиомочевины, некоторые комплексные соли металлов, цеолиты и другие материалы. Наряду с этим приемом используют разделение алканов по молекулярной массе с помощью молекулярных сит – модифицированных природных полимеров.

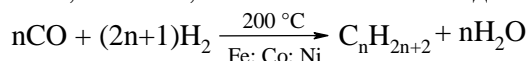
❖ **Гидрогенизация бурых углей.** Каталитическая гидрогенизация угля получила название «сжижение угля». Суть метода, разработанного Ф. Бергиусом¹ в 1913 г., заключается в том, что тонко измельченные бурые угли смешивают с тяжелым маслом, полученным из предыдущей порции угля, добавляют мелкоизмельченное железо или катализаторы на основе оксидов и сульфидов молибдена, вольфрама, никеля и действуют водородом при 450–500 °С и давлении в 200–300 атм. Получают до 75% сырой нефти, из которой выделяют газы, бензин и тяжелый погон, дополнительно подвергающийся деструктивной гидрогенизации. Практическое применение метод Бергиуса нашел в промышленности Германии, где в 1943 г. таким способом перерабатывали около 25 млн. т. угля и получали свыше 5 млн. т. бензина.

В связи с наблюдающимся в мире дефицитом нефти, данный процесс и в настоящее время привлекает внимание специалистов. Особенно это касается Украины, которая не имеет больших запасов нефти, но зато богата бурым углем.

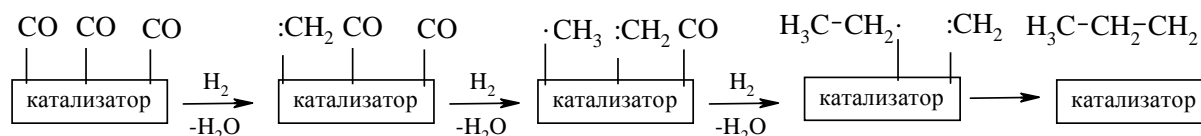
❖ **Синтез из оксида углерода.** Начало этим работам в 1902 г. положил французский химик П. Сабатье², который, пропуская над мелкоизмельченным никелем смесь оксида углерода(II) и водорода, получил метан.



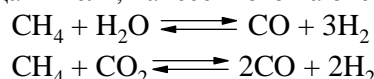
Исследуя эту реакцию, Ф. Фишер³ и Г. Тропш⁴ (1922 г.) получили смесь алканов, состоящую на 80% из нормальных углеводородов. Реакция идет при температуре 200–300 °С, давлении 15 атм. над катализаторами – никелем, кобальтом, железом, нанесенными на оксид алюминия.



Считается, что в основе процесса лежит сорбция оксида углерода(II) на катализаторе с образованием соответствующих карбониллов. При гидрировании образуются, связанные с поверхностью катализатора карбены (подробнее см. раздел 7.8) и метильные радикалы. Карбены способны присоединяться к углеродному атому, наращивая углеводородную цепь.



Исходную смесь оксида углерода с водородом, называемую *синтез-газом*, получают из метана при 800–900 °С в присутствии оксида никеля, нанесенного на оксид алюминия.

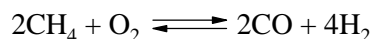


¹ Бергиус Ф. (1884–1949) – немецкий химик. Разработал метод получения моторного топлива из угля. Получил гидролизный спирт и кормовой сахар из древесины. Лауреат Нобелевской премии (1931 г.) по химии высоких давлений.

² Сабатье П. (1854–1941) – французский химик. Основатель органического катализа, в т.ч. промышленного гидрогенизации жиров. Нобелевская премия 1912 г. за метод гидрогенизации.

³ Фишер Ф. (1877–1947) – немецкий химик. Научная деятельность посвящена синтезу органических соединений на основе оксида углерода(II) и водорода.

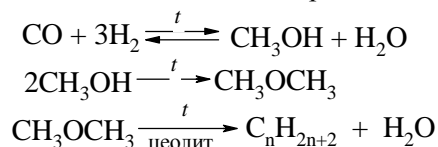
⁴ Тропш Г. (1889–1935) – немецкий химик. Совместно с Ф. Фишером изучал каталитический синтез углеводородов.



Таким способом получают «синтин», состоящий из нормальных парафинов с примесью разветвленных и этанола. Он служит сырьем для органического синтеза и переработки в моторное топливо. Промышленное производство было налажено в 1936 г. в Германии.

Аналогично методу Бергиуса он неконкурентоспособен со способом получения углеводородов из нефти, однако в последнее время интерес к нему также быстро растет.

▪ *Модификацией* процесса Фишера-Тропша является синтез алканов через промежуточное получение метанола. На основе синтез-газа получают метанол, который превращают в высокооктановое топливо на цеолитах в псевдосжиженном слое катализатора.



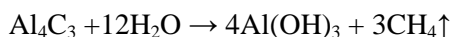
❖ **Крекинг нефти.** При крекинге нефти высшие алканы дробятся, образуя смесь низших алканов, начиная с метана, и представляющих особую ценность олефинов.



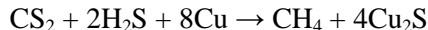
Таким образом, крекинг служит одним из важнейших источников промышленного получения алканов. Особенно ценны для химической промышленности пропан, бутан, изобутан и изопентан. Подробнее см. раздел 7.5.

7.3.2. Лабораторные способы синтеза алканов

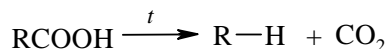
❖ **Гидролиз карбидов металлов.** Карбиды алюминия и бериллия энергично реагируют с водой или разбавленными кислотами, образуя метан.



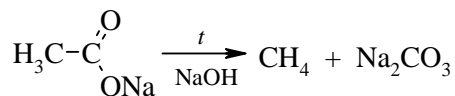
❖ **Синтез метана по Бертло.** В настоящее время имеет только историческое значение.



❖ **Декарбоксилирование карбоновых кислот (реакция Дюма).** Эта реакция является общим способом получения углеводородов.



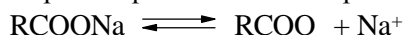
Насыщенные углеводороды в ряде случаев удобнее получать из натриевых солей карбоновых кислот. Так, при нагревании солей карбоновых кислот со щелочами, гидроксидом бария, алкоголятами натрия наблюдается отщепление углекислого газа и образуется алкан, содержащий на один углеродный атом меньше, чем исходная кислота.



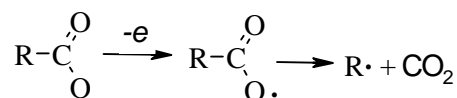
Это простой и удобный метод получения метана. Реакцию можно проводить даже в условиях школьной лаборатории. С целью понижения температуры плавления гидроксид натрия заменяют натронной известью ($\text{NaOH} + \text{CaO}$). Однозначно эта реакция протекает только с ацетатом натрия. В остальных случаях образуются побочные продукты.

❖ **Окислительное декарбоксилирование кислот.** Этим методом получают алканы, содержащие на один атом углерода меньше, чем исходная кислота. С хорошими (70–80%, в пересчете на карбоновую кислоту) выходами алканы образуются при фотохимическом декарбоксилировании первичных карбоновых кислот тетраацетатом свинца в хлороформе. Декарбоксилирование обычных алифатических кислот имеет лишь небольшое препаративное значение из-за того, что реакция протекает при высокой температуре, а выходы получаются низкие, особенно для кислот с длинной углеродной цепью.

❖ **Электролиз расплава или раствора солей карбоновых кислот (реакция Кольбе).** В концентрированном водно-спиртовом растворе или расплаве соли карбоновых кислот диссоциируют.



На аноде анион отдает электрон, образуя свободный радикал, который легко декарбоксилируется.

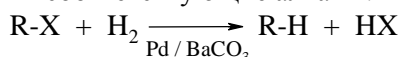


Вследствие рекомбинации радикалы превращаются в алканы.

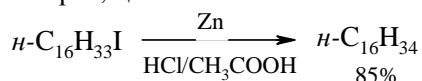


На катоде в случае расплавов солей образуется щелочной металл, а при использовании растворов выделяется водород и гидроксид соответствующего щелочного металла. Как и синтез Вюрца реакция Кольбе пригодна для получения высших алканов.

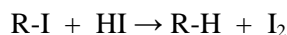
❖ **Восстановление галогенпроизводных.** При каталитическом гидрировании в присутствии палладия галогеналканы превращаются в соответствующие алканы.



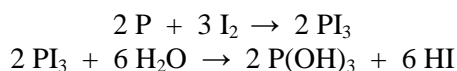
В качестве альтернативных восстановителей используют амальгаму натрия, комплексные гидриды металлов, натрий или цинк в спирте, цинк в соляной кислоте.



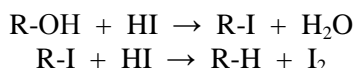
Иодалканы могут быть легко восстановлены иодистоводородной кислотой в запаянной ампуле:



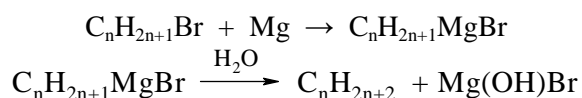
Наиболее целесообразно в этой реакции применять смесь иодоводорода с красным фосфором, т.к. потребляемая в процессе восстановления иодистоводородная кислота легко регенерируется.



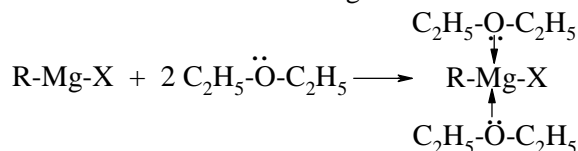
Иногда с помощью смеси красного фосфора и иодистоводородной кислоты в запаянных ампулах можно провести восстановление до алканов спиртов, альдегидов, кетонов и карбоновых кислот. В данном случае одновременно происходят процессы галогенирования этих соединений и их восстановление иодоводородом. Например:



❖ **Действие воды на магнийорганические соединения.** Удобным методом восстановления галогеналканов является взаимодействие их с магнием в эфире с образованием магнийгалогенпроизводного (*реактива Гриньяра*¹), которое при обработке водой или спиртом превращается в алкан.



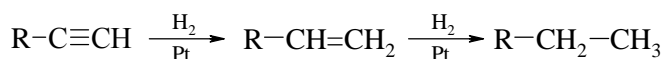
Обе реакции идут количественно. Диэтиловый эфир в первой реакции служит не только удобным растворителем, он образует диэфират, играющий существенную роль в реакции. Реактив Гриньяра, взаимодействуя с двумя электронодонорными молекулами эфира, проявляет себя как кислота Льюиса. Считается, что в этом комплексе связь С–Mg является ковалентной, но сильно полярной.



❖ **Гидрирование алкенов и алкинов.** Эта реакция наиболее важна, т.к. область ее применения ограничена только доступностью алкенов, которые легко можно получить из большой группы спиртов, легко синтезируемых большим количеством разнообразных методов.

Газообразный водород в присутствии платины или палладия присоединяется к алкенам по двойной, а в случае алкинов – по тройной связи:

¹ Гриньяр Ф. (1871-1935) – французский химик-органик. Разработал простой метод получения и ввел в синтетическую практику магнийорганические соединения. Лауреат Нобелевской премии 1912 г.



К реагентам, которые обычно используют для некаталитического восстановления алкенов, относятся *диимид* $\text{NH}=\text{NH}$ и натрий, растворенный в гексаметилфосфортриамиде.

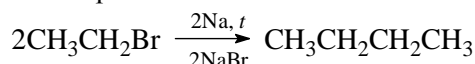
- **Катализаторы гидрирования.** Французский химик Ф. Сабатье¹ предложил в качестве катализатора более дешевый никель. В случае мелкодисперсных или коллоидных металлов реакция гидрирования протекает при комнатной температуре и обычном давлении. При использовании в качестве катализатора никеля требуется повышенное давление и температура.

- В 1927 г. никелевый катализатор был существенно улучшен американским химиком М. Ренем, который предложил получать активный никелевый катализатор путем обработки раствором гидроксида натрия никельалюминиевого сплава. Химическое растворение алюминия давало мелкопористый порошок никеля, насыщенного водородом. Такой катализатор известен как *никель Реня* или *скелетный никель*.

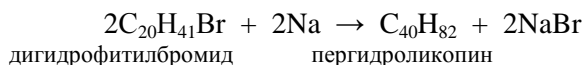
- В последние годы как в промышленности, так и в лабораторной практике широко применяют в качестве катализатора гидрирования под давлением хромит меди $\text{CuO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ (*катализатор Адкинса*²).

- Высокой эффективностью обладают катализаторы *гомогенного гидрирования* типа хлорида *трис*(трифенилфосфин)родия $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_3\text{RhCl}$, в присутствии которых присоединение водорода к алкенам идет в гомогенной среде при комнатной температуре, поскольку такого рода катализаторы активируют как водород, так и ненасыщенное соединение.

❖ **Синтез Вюрца.** Нагревание алкилгалогенидов с металлическим натрием позволяет получить алканы с удвоенным числом углеродных атомов в скелете. Синтез имеет ограниченное применение и пригоден для получения только симметричных алканов.

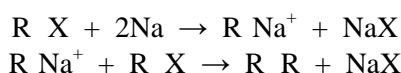


Если исходить из галогенпроизводных с большой молекулярной массой, то выход углеводородов бывает хорошим. Реакция с успехом применяется для синтеза высших углеводородов из природных спиртов, которые предварительно превращают в галогенпроизводные, например:

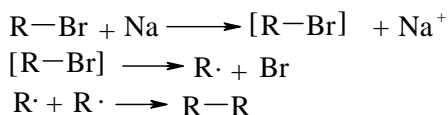


Реакция идет хорошо для первичных алкилов. Лучшие выходы наблюдаются для более активных бром- и иодиопродуктов. Для третичных алкилов применяют катализатор: соединения ртути и меди(I). Практически не используется проведение реакции с двумя разными алкилгалогенидами, т.к. при этом образуется трудно разделяемая смесь алканов.

- *П. Шорыгин*³ предположил, что при действии на галогенпроизводные металлического натрия образуется натрийалкилы, которые далее реагируют с галогеналкилами, возможно, по механизму реакций бимолекулярного нуклеофильного замещения.



- *Альтернативный механизм* для объяснения реакции Вюрца включает стадию одноэлектронного переноса с промежуточным образованием анион-радикала галогеналкана, который далее превращается в алкил-радикал. Димеризация алкил-радикала ведет к образованию целевого продукта реакции:



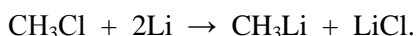
Невозможность синтеза по реакции Вюрца несимметричных алканов значительно ограничивает данный метод. Кроме того, исходные галогенпроизводные под воздействием натрийорганического соединения часто отщепляют галогеноводород, превращаясь в олефины.

¹ Сабатье Ф. (1871-1935) – французский химик, основатель «Руководства по органической химии» в 23-х томах (1935-1954).

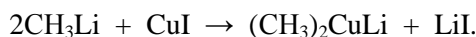
² Адкинс Г. (1892-1949) – американский химик.

³ Шорыгин П. (1881-1939) – русский химик. Работы посвящены металлоорганическим соединениям и углеводам.

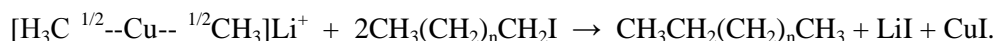
❖ **Реакция Кори–Хауса.** Лучшие результаты по сравнению с реакцией Вюрца дает современный метод, предложенный Э. Кори и Х. Хаусом, с применением литийорганических соединений и солей меди. Данный метод заключается во взаимодействии реакционноспособных литийдиалкилкупратов R_2CuLi с галогеналкилами. Сначала металлический литий в эфире взаимодействует с алкилгалогенидом, например, метилхлоридом:



Далее образуется литийдиметилкупрат:

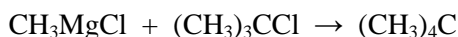


Последний реагирует с галогеналкилом с образованием предельного углеводорода:

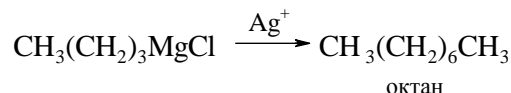


Таким путем можно синтезировать несимметричные алканы. В случае первичных галогеналканов выходы близки к 100%, а в случае третичных – 30–50%. Примечательно, что природа алкила в литийдиалкилкупрате мало влияет на выход конечного продукта.

❖ **Синтезы на основе реактивов Гриньяра.** В последние годы для синтеза алканов также применяют алкилирование магнийорганических реагентов алкилгалогенидами (выход достигает 50%).



Эту реакцию можно провести и несколько иначе.



7.4. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛКАНОВ

Алканы по своей природе – полностью насыщенные соединения. Поэтому они не вступают в реакции присоединения. Связи C–C и C–H мало поляризуемы, и образование ионов (в отличие от радикалов) требует большей затраты энергии.

Поэтому для алканов характерны реакции гомолитического разрыва ковалентных связей, которые протекают по радикальному механизму. Несмотря на то, что расщепление C–связи между атомами углерода требует меньшей энергии (350 кДж/моль), чем C–связи углерод–водород (420 кДж/моль), химические реакции идут чаще с расщеплением последней, т.к. она более доступна действию реагентов.

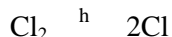
7.4.1. Галогенирование

❖ **Хлорирование метана.** Невозбужденный хлор не реагирует с метаном. Если же его возбудить ультрафиолетовым светом или нагреванием до температуры 250–400 °C, он превращает метан в хлорпроизводные. Так как хлор является самым дешевым галогеном, то хлорирование метана проводится в промышленных масштабах (для получения тетрахлорметана).

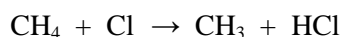
Механизм хлорирования метана имеет радикальный характер и состоит из трех основных стадий (Н. Семенов¹): *инициирование* (зарождение цепи), *рост цепи*, *обрыв цепи* (рекомбинирование).

На свету, при нагревании или под действием инициаторов радикальных реакций вначале образуются свободные радикалы хлора. На это необходимо 242 кДж/моль.

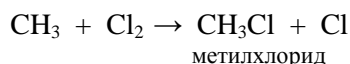
Инициирование:



Рост цепи:



Свободный радикал хлора отрывает атом водорода из молекулы метана. На этом этапе происходит разрыв связи C–H (ΔH 423 кДж/моль) и образование связи H–Cl (ΔH 427 кДж/моль), т.е. реакция экзотермична (ΔH 4 кДж/моль).

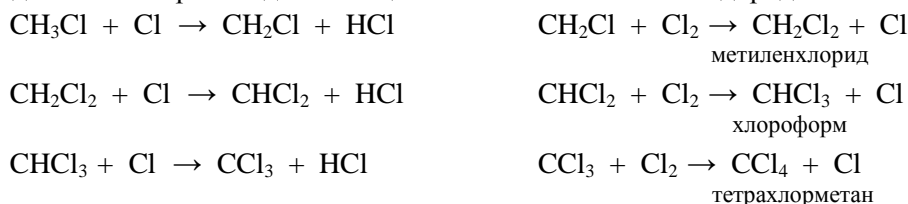


Метильный радикал расщепляет молекулу хлора с образованием первого продукта замещения – метилхлорида, и нового свободного радикала хлора. Этот этап также экзотермичен (ΔH 97 кДж/моль), т.к. энергия, необходимая для разрыва связи Cl–Cl (ΔH 242 кДж/моль), компенсируется

¹ Семенов Н. (1896 – 1986) – советский физик, физико-химик. Научные исследования относятся к учению о химических процессах. Нобелевский лауреат (1956 г.).

энергией, выделяющейся при образовании связи C-Cl ($\Delta H = 339$ кДж/моль). Энергетические диаграммы хлорирования метана и далее обсуждаемого *n*-пропана приведены на рис. 7.1.

Далее последовательно происходит замещение атомов остальных водорода в метане на хлор.



Обрыв цепи. В смеси всегда есть свободные радикалы, поэтому процесс быстро распространяется на все новые молекулы. При взаимодействии двух радикалов может образоваться неактивная молекула, что ведет к обрыву цепи:



Переходное состояние реакции $\text{CH}_4 + \text{Cl} \cdot \rightarrow \text{CH}_3 \cdot + \text{HCl}$ представляет собой структуру в которой связь C-H еще не разрушилась, а соответствующая связь C-Cl еще не образовалась.

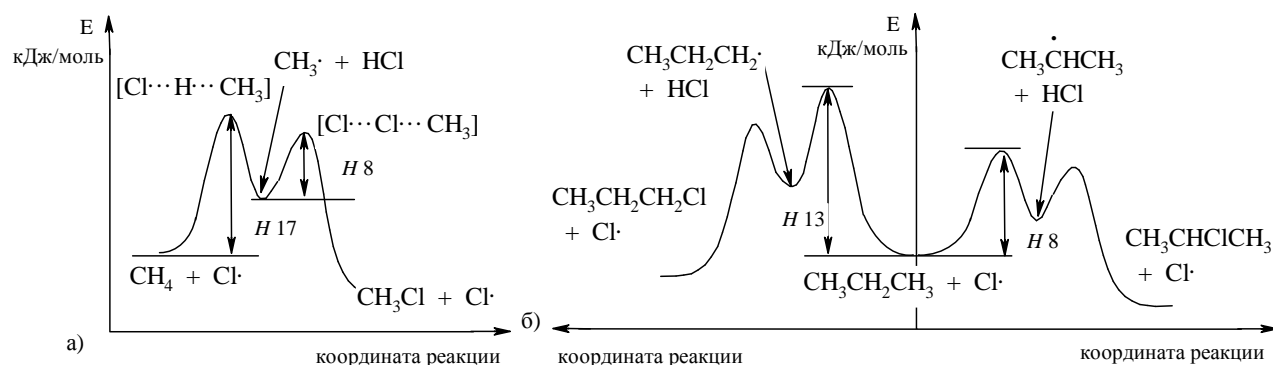
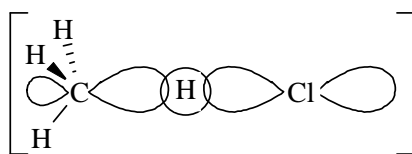
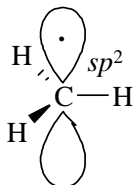
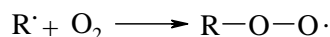


Рис. 7.1. Энергетические диаграммы реакций хлорирования метана (а) и пропана (б)

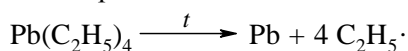
Значительный вклад в изучение свободных радикалов внес Г. Герцберг¹, который сумел записать ИК-спектр *метильного радикала* при низкой температуре в твердой матрице аргона. На основе этих исследований было установлено, что метильный радикал имеет пирамидальное строение, и максимальное отклонение связей C-H от плоскости не превышает 5°. Метильный радикал крайне нестабилен; среднее время его жизни около $10^{-3} - 10^{-2}$ сек.



В пользу радикального механизма реакций хлорирования метана свидетельствует ее замедление при добавлении в реакционную смесь кислорода. В этом случае активные алкильные радикалы превращаются в неактивные *алкилпероксидные* радикалы.



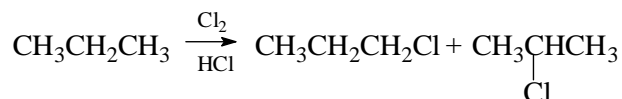
Т.е. кислород выступает ингибитором радикальной реакции. Напротив, инициаторы радикальных реакций ускоряют хлорирование метана. Таким свойством обладает тетраэтилсвинец, легко распадающийся при нагревании на этильные радикалы.



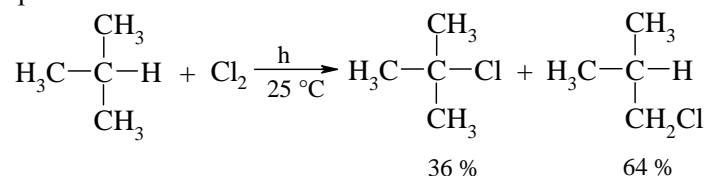
¹ Герцберг Г. (р. 1904) – канадский физикохимик. Родился в Германии, работал в Германии и США, с 1935 г. в Канаде. Фундаментальные исследования по спектроскопии молекул. Лауреат Нобелевской премии 1971 г.

❖ **Хлорирование пропана и других алканов.** Уже хлорирование пропана из-за высокой экзотермичности реакции нельзя провести направленно. Увеличить избирательность в хлорировании алканов можно проведением реакции при температуре ниже 100 °С.

В молекуле пропана атомы водорода неэквивалентны, поэтому даже монохлорирование при комнатной температуре протекает с образованием смеси продуктов – 1-хлорпропана и 2-хлорпропана в соотношении 45:55, хотя атомов водорода в метильных группах в этом соединении в 3 раза больше, чем в метиленовой группе.



При хлорировании изобутана реакция по атому водорода у третичного атома углерода идет также быстрее, чем у первичных.



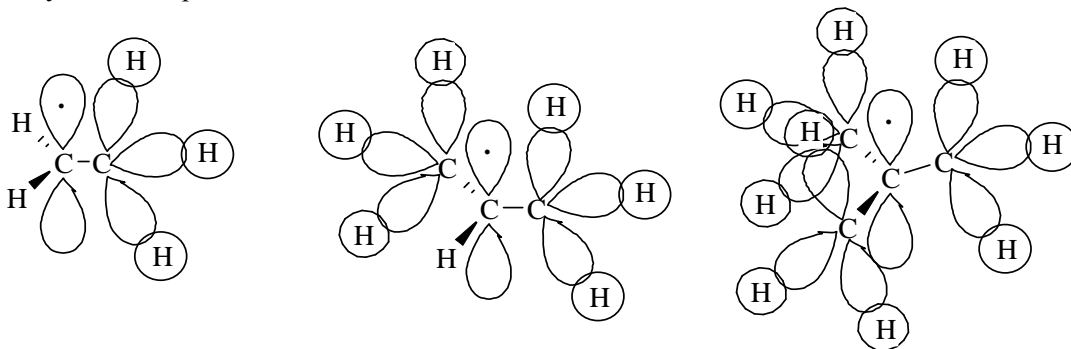
Установлено, что соотношение скоростей замещения хлором атомов водорода при первичном, вторичном и третичном атомах углерода составляет 1,0 : 3,8 : 5,0. На скорость этой реакции оказывают влияние следующие факторы. Во-первых, энергия гомолитического разрыва связи С-Н уменьшается в ряду: первичный атом углерода > вторичный > третичный (см. таблицу 7.3). Во-вторых, из диаграммы, представленной на рис. 7.1 видно, что энергия активации в случае атаки радикала хлора по атому водорода у вторичного углеродного атома меньше, чем при атаке по атому водороду у первичного атома углерода.

Таблица 7.3

Энергия гомолитической диссоциации связей углерод-водород в алканах

Соединение	Энергия связи ΔH, кДж/моль
CH ₃ -H	422,9
CH ₃ CH ₂ -H	401,9
(CH ₃) ₂ CH-H	393,6
(CH ₃) ₃ C-H	339,8

Так как энергию активированного комплекса можно оценить через устойчивость соответствующего интермедиата, то для этого необходимо знать, как влияет строение на устойчивость алкильных свободных радикалов. Установлено, что она увеличивается в ряду: первичный < вторичный < третичный радикал. Такой ряд устойчивости можно объяснить с помощью эффекта *гиперконъюгации* – увеличение степени перекрывания орбитали свободного радикала с рядом расположенными орбиталями С-Н связей. Для метильного радикала такой стабилизации нет вообще, у этильного радикала возможно перекрывание с тремя связями С-Н, для изопропильного радикала с шестью связями С-Н, а для *трет*-бутильного радикала – с девятью.

гиперконъюгация в этильном, изопропильном и *трет*-бутильном радикалах

Таким образом, реакции хлорирования пропана и изобутана при 25 °С протекают *региоселективно*.

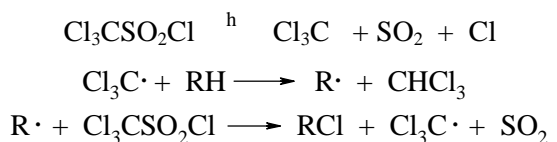
➤ **Региоселективная реакция** – реакция, в ходе которой химическим изменениям подвергается преимущественно той или иной участок молекулы субстрата и преимущественно образуется один из не-

скольких возможных изомерных продуктов.

При проведении реакции при высокой температуре (~450 °C) 1-хлорпропан и 2-хлорпропан образуются в соотношении 3:1, так как подача энергии в систему за счет нагревания перекрывает небольшую разницу в энергии разрыва связей C-H и устойчивости свободных радикалов. Соотношение продуктов реакции соответствует вероятности атаки по атомам водорода у первичного и вторичного атома углерода.

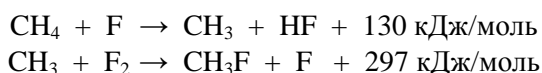
• **Специальные методы хлорирования.** Хлорировать можно также диоксидхлоридом серы (сульфурилхлоридом) SO_2Cl_2 . По данным М. Караша применение этого хлорирующего агента обеспечивает значительную селективность.

Большей избирательности в хлорировании алканов можно также добиться при использовании трихлорметансульфохлорида $\text{Cl}_3\text{CSO}_2\text{Cl}$. По-видимому, реакция хлорирования, которую инициируют фотохимически, протекает по следующей схеме:

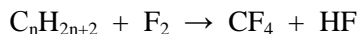


С помощью газовой хроматографии было показано, что при монохлорировании *n*-гексана единственным продуктом реакции является 2-хлоргексан.

❖ **Фторирование.** Фторирование алканов – сильно экзотермический процесс. С одной стороны невелика энергия гомолитического расщепления молекулы фтора на радикалы – 155 кДж/моль, тогда как для хлора она составляет 242 кДж/моль, для брома – 192 кДж/моль, а для иода – 150 кДж/моль. С другой стороны на стадии роста цепи обе реакции экзотермичны.



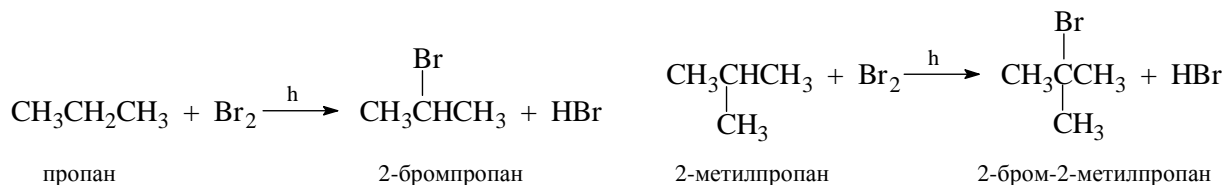
Поэтому алифатические углеводороды сгорают в атмосфере фтора с разрушением углеродного скелета до тетрафторметана и фтороводорода.



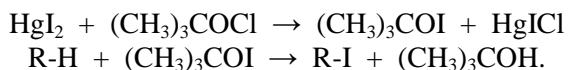
Направленное фторирование алканов без разрыва связей C-C проводят фторидом кобальта(III) или фтором в инертном газе, либо фтором, выделяющимся при электролизе.

❖ **Бромирование** благодаря самой низкой среди галогенов экзотермичности ($H - 29$ кДж/моль) и меньшей энергии свободного радикала брома протекает более селективно и приводит к почти чистым продуктам. Селективность тем больше, чем меньше реакционная способность галогенирующего агента.

Наиболее легко реакция галогенирования идет по третичному атому углерода, затем вторичному и, наконец, первичному. Для брома соотношение скоростей замещения по этим атомам составляет 1600 : 82 : 1. Например, при бромировании пропана получают с выходом 92% изопропилбромид, для изобутана замещение практически количественно протекает по третичному атому углерода, а в случае алкана $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ с выходом в 96% получается $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CBr}(\text{CH}_3)_2$.

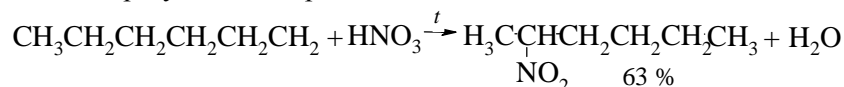


❖ **Иодирование алканов.** Иодировать предельные углеводороды не удастся из-за высокой эндотермичности первой стадии роста цепи реакции иодирования алканов (138,2 кДж/моль). Процесс невозможен даже при 300 °C. К тому же, легко протекает обратная реакция восстановления иодалкана иодоводородом. Однако применяя специальные иодирующие агенты, например, *трет*-бутоксииодид $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{OI}$, получаемый непосредственно в реакционной смеси из *трет*-бутоксихлорида и иодида ртути(II), возможно иодирование алканов с небольшими выходами.



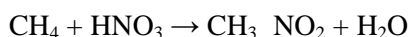
7.4.2. Нитрование

❖ **Жидкофазное нитрование.** В отличие от ароматических соединений алканы при действии концентрированной азотной кислоты или смеси азотной и серной кислот подвергаются окислению, а не нитрованию. Нитрование алканов под действием разбавленной (10-20%) азотной кислоты при нагревании до 150 °С в запаянных ампулах впервые осуществил М. Коновалов¹ (1888 г.). При нитровании гексана в этих условиях образуется 2-нитрогексан.



При нитровании по Коновалову разветвленных алканов в основном получают монозамещенные производные по третичному атому углерода.

❖ **Парофазное нитрование.** Дальнейшее развитие этот метод получил в работах американского химика Г. Хасса в так называемом *парофазном нитровании* (1936 г.). Именно таким путем в промышленности получают нитрометан, нитроэтан и два изомерных нитробутана. При температуре 420 °С этан, пропан и *n*-бутан быстро вступают в реакцию. Метан при этой температуре реагирует медленно, поэтому температуру повышают до 500 °С. В этих условиях метан при действии оксидов азота или азотной кислоты нитруется с выходом 13%.



Непрореагировавший метан возвращается в процесс. Получаемый нитрометан находит применение в синтезе взрывчатых веществ и как растворитель.

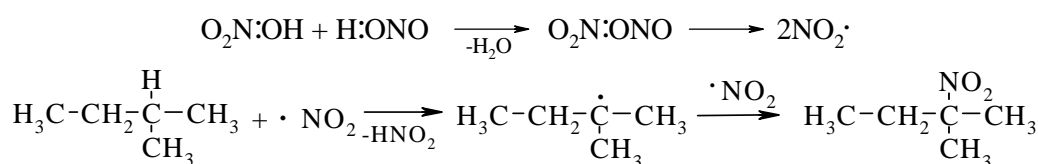
Этан реагирует по двум направлениям: замещение атома водорода на нитрогруппу и крекинг углеродной цепи с одновременным нитрованием.



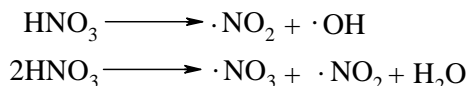
Высшие гомологи ведут себя аналогично. В результате реакции образуются смеси нитропродуктов, содержащие соединения с меньшим числом атомов углерода по сравнению с исходным углеводородом. Так, из пропана при 420 °С образуется смесь нитропродуктов, состоящая из 32% 1-нитропропана, 33% 2-нитропропана, 28% нитроэтана и 9% нитрометана. Общий выход смеси нитропродуктов составляет 21%.

Таким образом, при парофазном нитровании рвутся не только С–Н, но и С–С-связи, т.е. процесс сопровождается крекингом углеводородов.

▪ **Инициатором** реакции как в жидкой, так и в газовой фазах, протекающей по радикальному механизму, является оксид азота(IV), молекула которого содержит неспаренный электрон. NO₂ образуется при участии азотистой кислоты, всегда присутствующей в разбавленной азотной кислоте.



В более концентрированной азотной кислоте (60-70%) источником радикала NO₂ может быть разложение молекул азотной кислоты.



Так как концентрация стабильного в этих условиях радикала NO₂ достаточно высока, он быстро реагирует с алкильными радикалами и, тем самым, исключает процесс димеризации радикалов. В отличие от реакций галогенирования свободно-радикальное нитрование не протекает по цепному механизму, т.е. в ходе реакции не возобновляется какой-либо промежуточный.

На реакцию нитрования расходуется до 40% азотной кислоты, а остальная часть идет на окислительные процессы. В результате образуются спирты, альдегиды, кетоны, кислоты и эфиры азотистой кислоты.

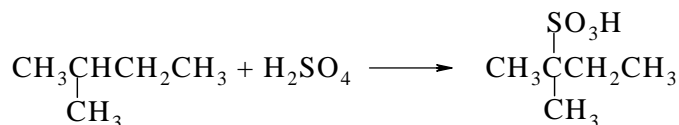
В настоящее время вместо азотной кислоты в качестве нитрующего агента используют оксид

¹ Коновалов М. (1858-1906) – русский химик-органик. Ученик В. Марковникова. Основные работы в области нитропроизводных углеводородов. Профессор (с 1899 г.) и ректор (1902-1904 г.г.) Киевского политехнического института.

азота при температуре выше 450 °С.

7.4.3. Сульфирование

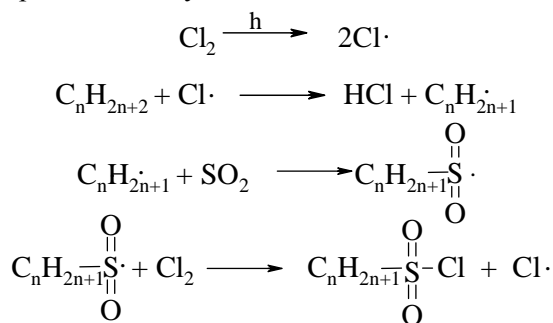
❖ **Прямое сульфирование.** Олеум при нагревании медленно сульфирует парафины, содержащие метиновую группу.



Эту реакцию трудно реализовать в промышленности с достаточной эффективностью. Поэтому более перспективной представляется реакция сульфохлорирования.

❖ **Сульфохлорирование.** При освещении УФ-светом алканы в газовой фазе вступают в реакцию замещения со смесью оксида серы(IV) и хлора. В промышленности ее используют для сульфохлорирования когазина. *Когазин* – фракция синтина, состоящая преимущественно из высших неразветвленных углеводородов и представляющая собой ценное дизельное топливо.

Механизм этой цепной реакции следующий:



Легко заметить, что наряду с образованием алкансульфохлоридов должны получаться и хлорпроизводные в результате цепного процесса хлорирования. С целью подавления галогенирования алканов сульфохлорирование проводят при большом избытке оксида серы(IV), выполняющего роль «перехватчиков» алкил-радикалов. Селективность реакции невелика и совпадает с таковой для реакции хлорирования. Однако в отличие от хлорирования алканов при наличии в молекуле углеводорода первичных, вторичных и третичных атомов углеродов замещению не подвергаются атомы водорода при третичном углеродном атоме. По-видимому, это связано с пространственной затрудненностью подхода объемного реагента к третичному атому углерода.

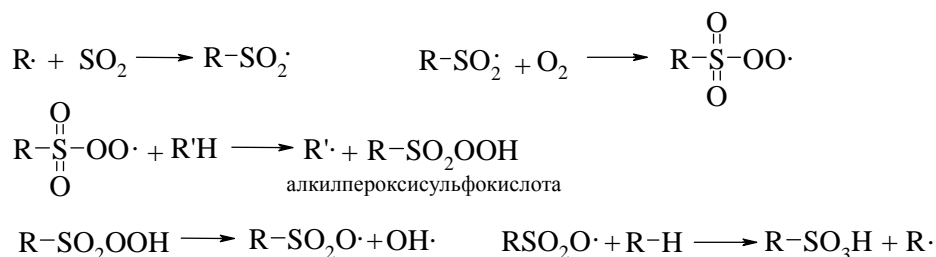
▪ *Алкансульфохлориды* представляют собой хлорангидриды очень сильных алкансульфокислот $\text{R-SO}_3\text{H}$. Их натриевые соли образуются при взаимодействии алкансульфохлоридов с водным раствором гидроксида натрия или соды



При соответствующих размерах алкильных групп они проявляют свойства типичного поверхностно-активного вещества и поэтому чрезвычайно широко используются в качестве *детергентов*. Алкильная группа придает этим солям липофильные свойства, а ионная сульфонатная группа SO_3^- – гидрофильные. У солей с алкильной группой, содержащей 8–16 атомов углерода, липофильные и гидрофильные свойства сбалансированы таким образом, что эти вещества эмульгируют в воде жиры и масла.

Синтетические детергенты получают в промышленности в огромных количествах сульфохлорированием керосиновой фракции нефти без разделения на отдельные компоненты. Главный недостаток этих ПАВ, применяющихся в промышленности при флотации и в быту, – загрязнение окружающей среды (водоемов, рек, озер, морей). Бактерии разлагают соли алкансульфокислот с неразветвленной углеродной цепью, но они неэффективны при деструкции алкансульфокислот с разветвленной цепью.

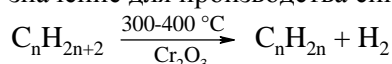
❖ **Сульфоокисление.** Реакция сульфоокисления также применяется для синтеза алкансульфокислот. Процесс ведут при УФ-облучении или в присутствии радикальных инициаторов, что способствует образованию алкильных радикалов.



Процесс сульфоокисления более выгоден, чем сульфохлорирования, т.к. не расходуется хлор. Недавно было показано, что в отсутствие кислорода алканы под действием SO_2 при освещении УФ-светом превращаются в алкилсульфиновые кислоты, которые легко и без осложнений переводятся окислением в сульфокислоты.

7.4.4. Каталитическая дегидрогенизация алканов

Превращение алканов в непредельные соединения осуществляют каталитически (реакция *Баландина*¹). При более высоких температурах (~600 °C) из бутана образуется бутadiен-1,3, поэтому реакция имеет важное промышленное значение для производства синтетического каучука.



7.4.5. Окисление

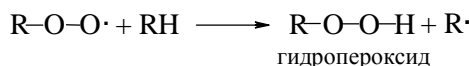
Кислород воздуха и обычные окислители ($KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, K_2CrO_4) окисляют парафины только при высоких температурах с разрывом углеродной цепи и образованием органических кислот, при этом значительное количество алкана окисляется до оксида углерода(IV).

В ограниченном масштабе в промышленности используют окисление высших алканов в жидкой фазе при 100-150 °C с применением солей марганца в качестве катализатора, идущее через стадию образования гидропероксидов. Окисление происходит при продувании тока воздуха через расплавленный парафин. При этом цепи углеродных атомов произвольно разрываются, и получается смесь предельных кислот и гидроксикислот с нормальной цепью.

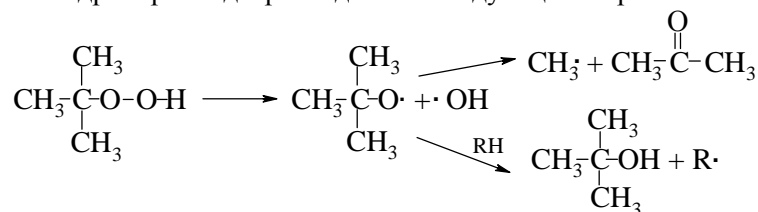
При высокой температуре образуются свободные радикалы, которые взаимодействуют с молекулярным кислородом, образуя алкилпероксидный радикал.



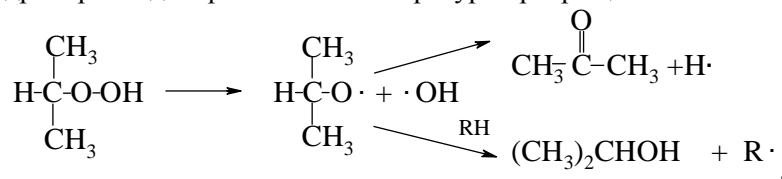
Последний отщепляет атом водорода от других молекул алкана, превращаясь в соответствующие гидропероксиды.



В условиях реакции окисления (высокая температура и давление) образовавшиеся гидропероксиды распадаются на свободные радикалы $R-O\cdot$, которые отрывают водородные атомы от водородосодержащих молекул, и образуются спирты, либо они расщепляются по $O-O$ -связи и дают альдегиды или кетоны. Третичные гидропероксиды распадаются следующим образом:

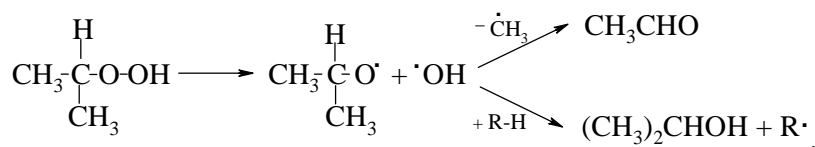


Вторичные гидропероксиды при низкой температуре превращаются в кетоны и спирты:



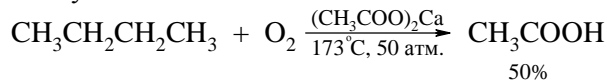
а при высокой температуре дают альдегиды и спирты:

¹ Баландин А. (1898 – 1967) – советский химик, основные работы посвящены органическому катализу.



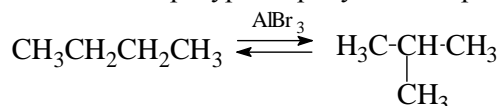
Аналогично ведут себя и первичные гидропероксиды.

▪ Разновидностью этого метода является промышленный способ получения уксусной кислоты окислительной деструкцией *n*-бутана.



7.4.6. Каталитическая изомеризация алканов

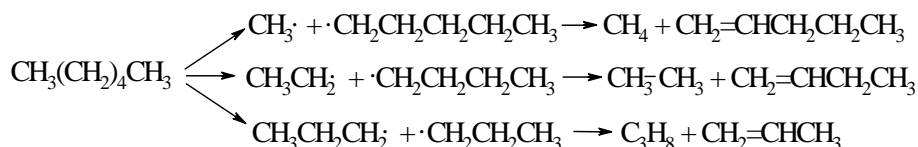
Ранее отмечалось, что изомерные структуры не являются энергетически эквивалентными: наиболее термодинамически устойчивым является изомер с разветвленной цепью. Алканы с прямой углеводородной цепью можно превратить в их изомеры с помощью галогенидов алюминия, серной кислоты, фтороводорода и др. Каталитическая изомеризация – важный процесс при переработке нефти. Изомеризацию *n*-бутана в изобутан (важный продукт в реакциях алкилирования) можно провести с выходом 80% при комнатной температуре в присутствии бромида алюминия.



7.5. КРЕКИНГ АЛКАНОВ

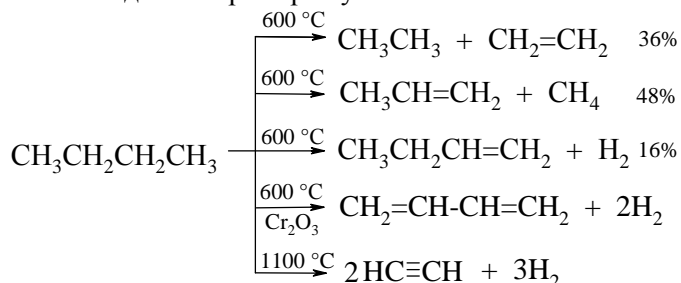
❖ **Термический крекинг.** Пиролиз – это разрушение соединений при нагревании до 700-1000 °С. Данный термин происходит от греческих слов *pur* – огонь и *lysis* – разрушение и, следовательно, означает «разрушение при нагревании».

Пиролиз алканов, особенно, когда речь идет о нефти, известен под названием *крекинга*. Как правило, термический крекинг алканов происходит в колонне, нагретой до температуры 470-540 °С. Алканы с высокой молекулярной массой превращаются в алканы с меньшей молекулярной массой, алкены и водород. Углеводороды, содержащие более или менее длинную цепь атомов углерода, разрываются в любом случайном месте цепи, и осколки (алкил-радикалы) перераспределяют водород так, что получается смесь эквимолекулярных количеств алканов и олефинов, например:

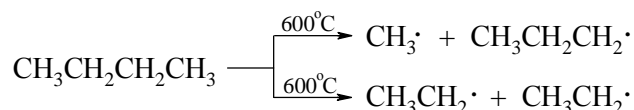


Имеются некоторые закономерности в распаде алканов. Чем больше молекулярная масса углеводородов, тем легче идет их распад. С повышением температуры крекинга наблюдается смещение места разрыва к концу молекулы, а повышением давления распад смещается к середине цепи. Проведение процесса при температурах пиролиза ведет к распаду алканов до ацетилена, метана и сажи.

Особенно отчетливо это видно на примере бутана.

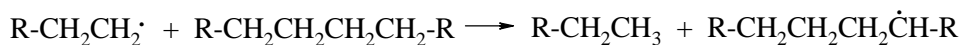


При низкотемпературном крекинге из *n*-бутана первоначально образуются метильный, этильный и пропильный радикалы.



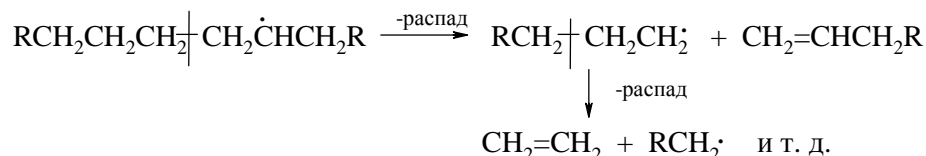
Рекомбинация образовавшихся радикалов приводят к смеси этана, пропана, бутана, пентана и гексана.

■ При *повышении температуры* на первый план выходит диспропорционирование радикалов. В одном случае алкил-радикал отщепляет водород от одного из алканов – исходного или образовавшегося в результате рекомбинации и, таким образом, получается новый радикал, например:



Этот процесс получил название *реакции переноса радикальной цепи*.

■ Другой тип диспропорционирования алкильных радикалов называется *β-распадом*. В результате расщепления получается алкен и новый радикал со свободным электроном на β-углероде по отношению к исходному алкил-радикалу. Процесс β-распада может идти до тех пор, пока не получится этилен и метильный радикал.



Большая часть алкильных радикалов образуется не за счет гомолитического разрыва C–C связи в алкане, а в результате отщепления от него водорода с помощью метильного радикала.

Преобладание β-распада при повышении температуры и времени контакта с нагретой поверхностью ведет к образованию низкомолекулярных газообразных углеводородов. В результате термического крекинга образуется в основном этилен наряду с другими небольшими молекулами.

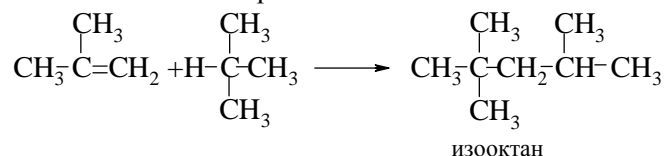
В 1930-1950 гг. с помощью термического крекинга удавалось увеличить количество бензиновой фракции за счет расщепления алканов, содержащихся в керосиновой фракции (C₁₀-C₁₅) и фракции солярового масла (C₁₂-C₂₀). Однако октановое число бензина, полученного при термическом крекинге, не превышает 85, что не удовлетворяет требованиям, предъявляемым к двигателям внутреннего сгорания современного автомобиля. В настоящее время термический крекинг полностью вытеснен каталитическим крекингом.

❖ **Крекинг с водяным паром и гидрокрекинг.** В случае *крекинга с водяным паром* углеводороды разбавляют паром, нагревают до 700-900 °С и быстро охлаждают. Процесс крекинга с водяным паром приобрел очень большое значение для производства углеводородов, применяемых как реагенты, например, этилена, пропилена, бутадиена, изопрена и цикlopентадиена.

Другим источником углеводородов с небольшой молекулярной массой является *гидрокрекинг*, проводимый в присутствии водорода под высоким давлением и при значительно более низких температурах (250-450 °С).

Алканы с низкой молекулярной массой, получаемые при таком крекинге, можно разделить, очистить; они служат важным сырьем для синтеза алифатических соединений в крупных масштабах.

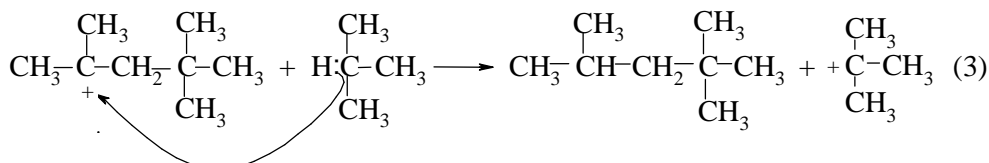
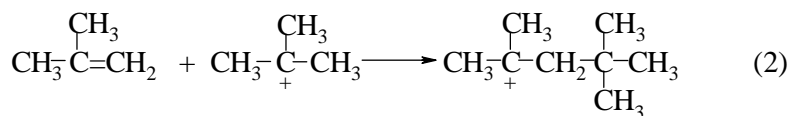
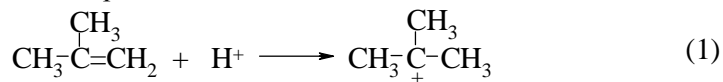
❖ **Каталитический крекинг.** При получении топлива главную роль играет *каталитический крекинг*. Вещества с высокими температурами кипения (обычно соляровое масло) вводят в контакт с мелко раздробленным алюмосиликатным катализатором (Э. Гудри¹, 1934 г.) при температуре 450 °С под небольшим давлением. Алюмосиликаты действуют при этом как кислотные катализаторы. При каталитическом крекинге не только повышается выход бензина за счет разрушения больших молекул до молекул меньшего размера, но также улучшается качество бензина: этот процесс протекает через образование карбониевых ионов и приводит к более разветвленным алканам и алкенам. Так, большие количества 2,2,4-триметилпентана (*изооктана*) могут быть получены взаимодействием изобутилена и изобутана в присутствии кислого катализатора.



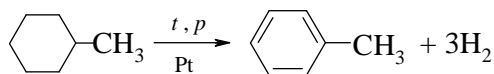
Общепринятый механизм этого алкилирования включает образование устойчивого третичного

¹ Гудри Э. (1892 – 1962) – американский химик и промышленник. Основные работы в области каталитического крекинга нефти.

карбокатиона (стадия 1) и электрофильное присоединение по двойной связи (стадия 2; подробнее механизм реакции см. Глава 8 «Алкены»). На стадии (3) карбокатион вырывает атом водорода с его парой электронов (по существу, *гидрид-ион*) из молекулы алкана. Этот отрыв гидрид-иона с последующим присоединением его к карбокатиону приводит к образованию алкана с восемью атомами углерода, а новый карбокатион продолжает цепь.



❖ **Каталитический риформинг.** В процессе каталитического риформинга огромные количества алифатических углеводородов нефти превращаются в ароматические углеводороды, которые используются не только как топливо высшего качества, но и как исходные вещества для синтеза большинства ароматических соединений. Так, во время второй мировой войны потребность в толуоле для производства тринитротолуола значительно превысила 120-150 млн. л, ежегодно получавшихся из каменноугольной смолы. Поэтому были разработаны специальные методы синтеза толуола из алифатических углеводородов нефти, состоящие в основном в дегидрировании метилциклогексана, получаемого из нефти. Этот процесс заключается в пропускании алифатического углеводорода при высокой температуре над платиновым катализатором. В результате производство толуола в 1944 г. возросло до 1 млрд. л.



При каталитическом риформинге происходит не только дегидрирование, но также циклизация и изомеризация, как, например, при синтезе толуола из *n*-гептана или 1,2-диметилциклопентана.

Таким образом, каталитические методы переработки нефти полностью вытеснили старые термические методы крекинга углеводородов. Термические методы в настоящее время сохранили свое значение только при получении этилена из керосиновой и бензиновой фракций.

❖ **Октановое число.** Для двигателей внутреннего сгорания требуется топливо с высоким октановым числом. Неразветвленные алканы при сжати смеси паров бензина с воздухом образуют пероксиды, которые детонируют раньше времени и наносят ущерб двигателю. Разветвленные углеводороды, особенно изооктан – 2,2,4-триметилпентан, лишены такого недостатка. Для того чтобы сравнить способность к детонации бензина, построили специальную школу: за нуль принят *n*-гептан, за 100 – изооктан. Если исследуемое топливо детонирует так же, как смесь 95% изооктана и 5% *n*-гептана, то топливу присваивается октановое число 95. В настоящее время качественный автомобильный бензин имеет октановое число близкое к 100.

Горючее для дизельных двигателей характеризуется *цетановым* числом. Такое топливо состоит из нормальных углеводородов. За стандарт принят *n*-цетан C₁₆H₃₄ (цетановое число 100, а метилнафталин имеет цетановое число 0).

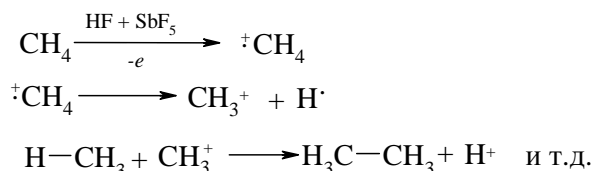
Октановое число, которое характеризует качество бензина, резко повышается при добавлении небольших количеств *антидетонаторов*. Наиболее известным антидетонатором является смесь тетраэтилсвинца с бромэтаном – так называемая «*этиловая жидкость*». «*Этилированные*» бензины, однако, очень ядовиты и экологически вредны. В последнее время открыты содержащие марганец металлорганические антидетонаторы, более эффективные, чем «этиловая жидкость». Бензины с этой присадкой неядовиты.

Резко повышается октановое число и при добавлении ароматических соединений. При этом оно увеличивается значительно больше, чем можно было ожидать на основании состава смеси и октановых чисел ее компонентов. Например, *n*-ксилол имеет октановое число 100, но в смесях с бензинами ведет себя так, как будто имеет октановое число 145. Поэтому говорят, что *n*-ксилол имеет «*смесевое октановое число*» 145.

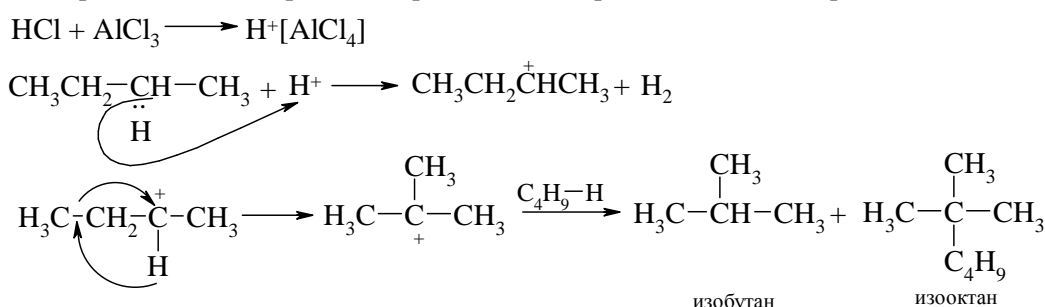
7.6. ИОННЫЕ РЕАКЦИИ

Как видно из приведенных выше реакций, наиболее типичным свойством алканов является способность к радикальным реакциям, что значительно ограничивает возможности прямого введения в молекулу различных функциональных групп.

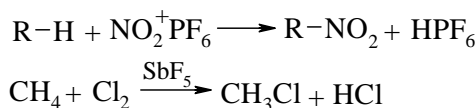
Ситуация резко изменилась, когда в 1994 г. Дж. Ола осуществил ионные реакции с алканами при действии очень сильных электрофильных реагентов. Он показал, что при действии суперкислот, таких как $\text{HF} + \text{SbF}_5$, молекулы низшие алканов претерпевают процессы укрупнение, т.е. олигомеризацию. Так из метана получаются его гомологи. Отщепление водорода происходит за счет одноэлектронного переноса.



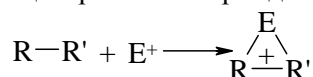
Средние алканы, имеющие более низкие потенциалы ионизации, образуют даже под действием кислот Льюиса карбокатионы, которые подвергаются изомеризации и олигомеризации.



- Алканы реагируют и с другими электрофильными реагентами.



Как следует из этих реакций, алканы служат донорами электронов. Считают, что два электрона связи способны к делокализации между тремя центрами. При этом с участием электрофильного реагента образуется двухэлектронный трехцентровый интермедиат



7.7. ВАЖНЕЙШИЕ АЛКАНЫ

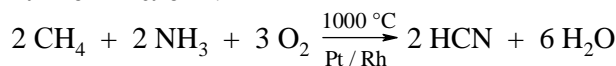
- Метан** является основной составной частью природного газа. В больших количествах он заключен в угольных пластах и является причиной взрывов на шахтах. Кроме того, метан содержится в болотном газе, который образуется на дне озер и на болотах в результате анаэробного брожения целлюлозы. В промышленности и быту метан используется в качестве топлива с большой теплотой (~50 000 кДж/моль).

- При высокой температуре (800-900 °C) метан реагирует с водяным паром.

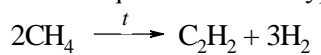


На этой реакции основан важный путь химического использования метана, т.к. получаемая смесь газов применяется для промышленного синтеза метанола и служит источником водорода, например, для синтеза аммиака.

- Каталитическое окисление** метана в присутствии аммиака, разработанное В. Андрусовым, приводит к получению синильной кислоты.



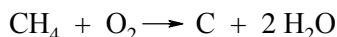
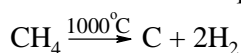
- При температуре больше 1500°C метан разлагается по уравнению:



Это эндотермический процесс. Он положен в основу одного из путей промышленного получения

ацетилен.

■ При частичном окислении или термическом разложении из метана получают высококачественную *сажу*, которая используется в качестве наполнителя при производстве резины.



Большое значение имеют продукты, получаемые галогенированием метана, в т.ч. метилхлорид (органический синтез, местное анестезирующее средство) и метилбромид (средство для фумигации), дихлорметан (растворитель), хлороформ (растворитель, применяется в синтезе фреонов), тетрахлорметан (растворитель, применяется в синтезе фреонов, средство пожаротушения).

Основные пути переработки метана представлены на рис. 7.2.

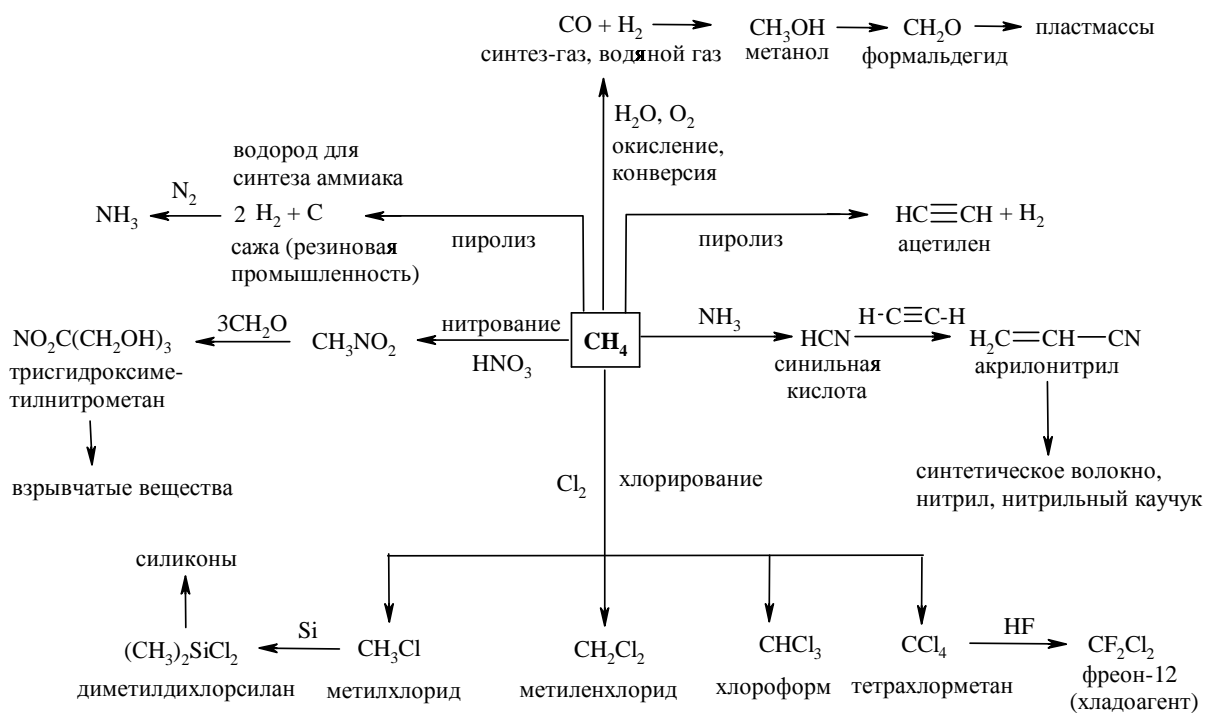


Рис. 7.2. Схема промышленного использования метана

■ В 1950 г. Г. Ури¹ показал, что под действием электрического разряда смесь метана, воды, аммиака и водорода превращается в большое число органических соединений, включая аминокислоты, которые являются строительными кирпичиками для белков – «материи жизни». Метан, образующийся в результате распада живых организмов, может быть тем веществом, из которого, в конечном счете, зародилась жизнь на Земле.

- **Этан** может быть выделен из природного газа. Используется для получения тепла и в производстве этилена.
- **Бутаны** находятся в природном газе и нефти, а также образуются при крекинге нефти. Используются в производстве бутенов, изобутилена, бутадиена.

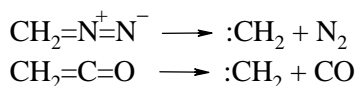
7.8. МЕТИЛЕН

7.8.1. Строение метилена

В алканах два соседних члена ряда отличаются друг от друга на группу CH_2 или метиленовую группу. Но она является не только строительным блоком мысленного построения алканов. Это реальная молекула (*метилен*), и ее химия и химия родственных молекул – *карбенов* – является одной из наиболее интенсивно развивающихся областей современной органической химии.

Метилен образуется при термическом или фотохимическом разложении диазометана CH_2N_2 и кетена $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$ (Т. Пирсон, 1938 г.):

¹ Ури (Юри) Г. (1893-1981) – американский физикохимик. Открыл дейтерий, занимался проблемами разделения изотопов урана, производства тяжелой воды. Исследовал вопросы зарождения и эволюции жизни на Земле. Нобелевская премия 1934 г.



Продолжительность существования метилена гораздо больше, чем метильного радикала, среднее время его жизни составляет 0,05 сек. Нормальной реакцией стабилизации метилена в газовой фазе при высокой концентрации является димеризация в этилен, а при ультрафиолетовом облучении диазометана образуется полиметилен, сходный с полиэтиленом.

Два несвязывающих электрона в карбенах могут быть либо спаренными, либо неспаренными. Спаренные электроны с антипараллельными спинами дают в ЭПР-спектре *синглет*, тогда как два неспаренных электрона с параллельными спинами дают *триплет*.

Синглетный метилен неожиданно оказался менее устойчив и более реакционноспособен, чем триплетный метилен. В триплетном метиле наблюдается *sp*-гибридизация, и два свободных электрона расположены на двух негибридизированных *p*-орбиталях, а в синглетном метиле с *sp*²-гибридизацией оба электрона находятся на орбиталях, имеющей больше *s*-характер и, следовательно, меньшую энергию.

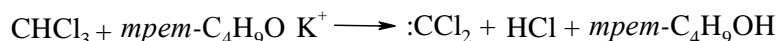


Но в триплетном состоянии уменьшается взаимное отталкивание электронов вследствие того, что они расположены на *p*-орбиталях с параллельными спинами. Поэтому в невозбужденном состоянии триплетный метилен более устойчив по сравнению с синглетным.

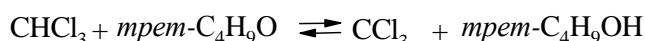
Сталкиваясь с окружающими молекулами, синглетный метилен отдает свою энергию и превращается в более устойчивый триплетный метилен. Он образуется в первую очередь при фотолизе. Поскольку свет, поглощаемый диазометаном или кетеном при фотолизе, обладает большей энергией, чем необходимо для разрыва связей, образовавшийся метилен является «горячим», т.е. эти молекулы метилена обладают большей энергией, чем они должны были бы иметь при данной температуре.

Экспериментально было показано, что сам метилен обычно образуется в виде синглетной частицы, которая превращается в триплетную частицу с более низкой энергией. Расчет по методу молекулярных орбиталей показывает, что разность энергий синглетного и триплетного метилена составляет 37,8-46 кДж/моль.

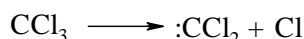
■ Одним из способов, по которому может быть получен *дихлоркарбен* $:\text{CCl}_2$, является реакция хлороформа с сильным основанием.



Из-за электроноакцепторного действия атомов хлора хлороформ является достаточно сильной СН-кислотой. Поэтому на первой стадии происходит ионизация молекулы хлороформа.



Последующее отщепление хлорид-иона от аниона приводит к дихлоркарбену:



7.8.2. Химические свойства

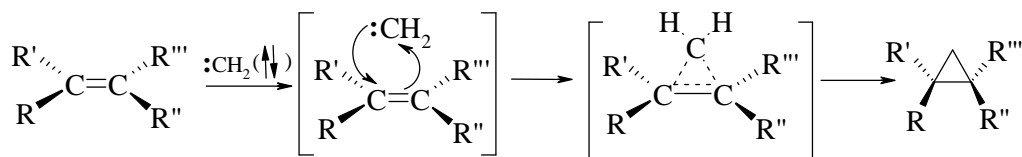
Химические свойства метилена зависят от условий синтеза: реагента, из которого образуется метилен, длины волны используемого света, проводится ли реакция в жидкой или газовой фазе, и если в газовой, то в присутствии какого газа.

Влияние инертного газа проявляется в понижении энергии метилена прежде, чем он вступит в реакцию, т.е. превращает синглетный метилен в триплетный или «горячий» в «холодный». В газовой фазе это происходит в результате столкновений с метиленом или с возбужденным диазометаном. В жидкой фазе наблюдаются преимущественно свойства высокоэнергетического метилена, возможно, потому, что он быстро реагирует с имеющимися в избытке молекулами растворителя прежде, чем потеряет энергию.

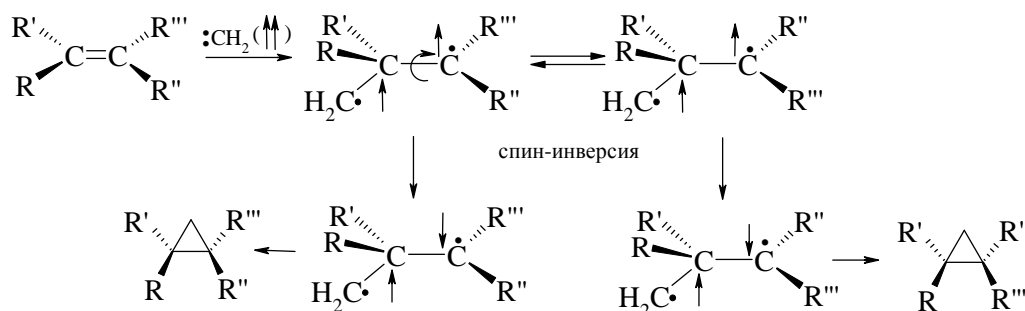
Синглетные карбены, с одной стороны, аналогично карбокатионам имеют недостаток электронов, но, с другой стороны, как карбанионы, они имеют свободную электронную пару. Однако в реакциях карбены, как правило, ведут себя как электрофилы.

❖ **Присоединение к кратным связям.** Простой метод распознавания синглетных и триплетных частиц основан на известной реакции присоединения карбенов по двойной связи с образованием производных циклопропана. Если к *цис*-бутену-2 присоединяется синглетная частица, образующийся циклопропан должен представлять собой *цис*-изомер, поскольку перенос двух пар электронов должен

происходить либо одновременно, либо в быстрой последовательности. Таким образом, присоединение синглетного карбена к двойной связи протекает как электрофильное синхронное *цис*-присоединение с сохранением конфигурации исходного олефина.

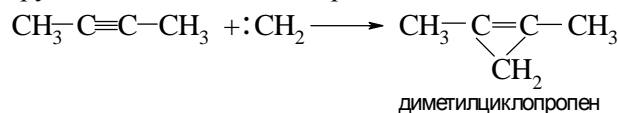


При атаке триплетной частицей новая ковалентная связь не может быть образована обоими неспаренными электронами, так как, согласно правилу Гунда, они имеют параллельные спины. Один из неспаренных электронов карбена может образовать связь с π -электроном двойной связи, имеющим противоположный спин; при этом в молекуле остаются два неспаренных электрона с одинаковым спином, которые не могут образовать связь сразу, а должны ждать процесса соударения, при котором один из электронов поменяет свой спин на противоположный. За это время происходит свободное вращение вокруг связи C–C, и в результате образуется смесь *цис*- и *транс*-1,2-диметилциклопропанов.

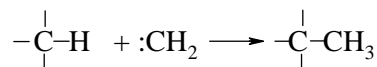


Высказанное выше предположение о том, что синглетный метилен в газовой фазе сначала превращается в триплетный, а затем вступает в реакцию, подтверждается получением как из *цис*-, так и *транс*-бутена смеси изомеров *цис*- и *транс*-диметилциклопропанов. Если фотолиз идет в жидкой фазе, синглетный («горячий») метилен успевает прореагировать прежде, чем «остынет». Об этом говорят результаты стереоспецифичности присоединения к *транс*- и *цис*-бутенам.

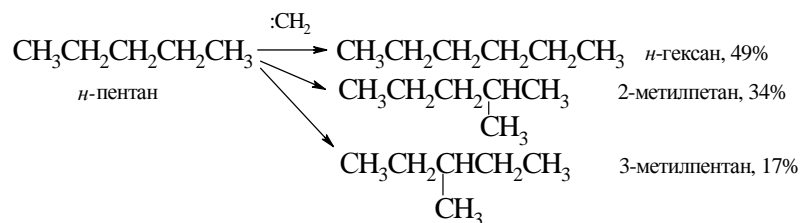
- Тройная связь реагирует подобно двойной, присоединяя метилен.



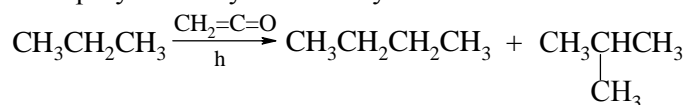
❖ **Реакции внедрения.** Вероятно, одной из наиболее важных реакций метилена является реакция внедрения.



Метилен считается самым неселективным реагентом органической химии. При его взаимодействии с *n*-пентаном получается следующий набор гомологов:

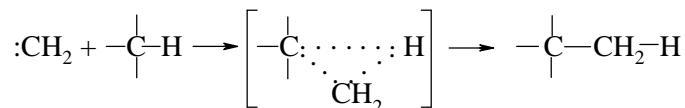


Аналогично из пропана образуется *n*-бутан и изобутан.



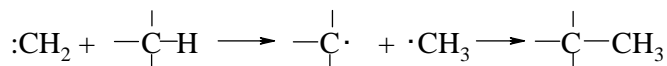
Тот факт, что циклопентан взаимодействует с диазометаном, при УФ-облучении, давая только метилциклопентан, а не циклогексан, доказывает, что метилен реагирует только со связью C–H и не разрывает связь C–C.

- Доказано, что внедрение метилена в алканы может происходить по двум разным *механизмам*.
а) *Прямое внедрение*:

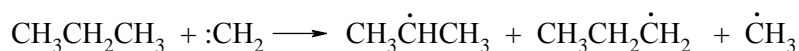


По такому пути реагирует синглетный метилен. Для него нет различий между связями С—Н у первичных, вторичных и третичных атомов углерода. Метилирование *n*-пентана и пропана – яркое подтверждение этому.

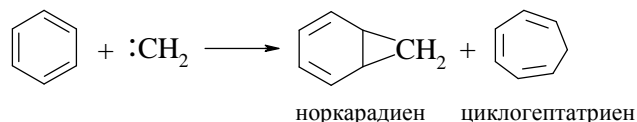
б) *Внедрение через отщепление* – это такое присоединение, когда метилен вначале отрывает атом водорода от алкана с образованием двух свободных алкил-радикалов, которые затем соединяются между собой.



Такое течение реакции характерно для триплетного метилена. Например, при реакции с триплетным метиленом из пропана образуется пропильный, изопропильный и метильный радикалы.

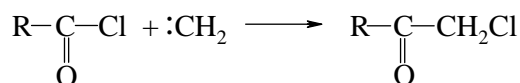


- Метилен как активная электрофильная частица может присоединяться даже по π -связи к бензолу с образованием *норкарадиена* и *циклогептатриена*.

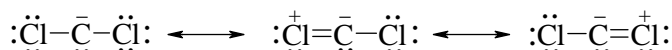


Кроме того, образуется немного толуола.

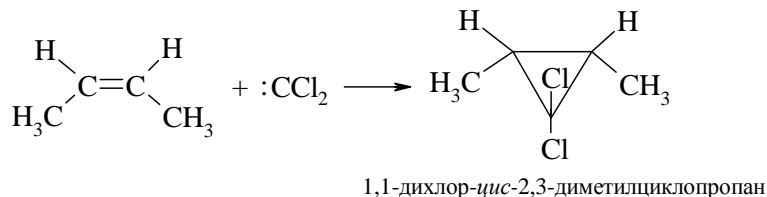
- Аналогично идет реакция с *хлорангидридами кислот*, приводящая к образованию хлорметил-кетонов.



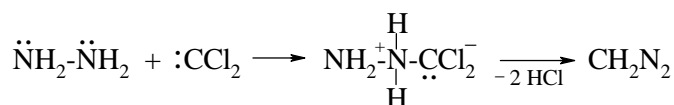
❖ **Дихлоркарбен.** В отличие от синглетного метилена синглетный дихлоркарбен, более стабилен по сравнению с триплетным изомером. По-видимому, это объясняется переходом электронной пары от атома хлора на вакантную орбиталь атома углерода:



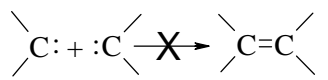
При дегидрохлорировании хлороформа образуется синглетная форма дихлоркарбена, который стереоселективно присоединяется к алкенам.



Доказательством стабильности синглетного дихлоркарбена служит инертность его в газовой фазе в реакциях внедрения. Примерами реакций, идущих с участием дихлоркарбена, может быть синтез диазометана из гидразина.



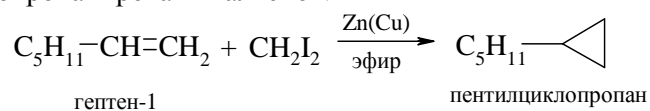
В заключение хотелось бы отметить невозможность протекания димеризации карбенов за счет легкой достройки октета:



Причина проста. Карбены синтезируются в концентрациях недостаточно высоких, чтобы диме-

ризация превалировала над реакцией внедрения или присоединения.

■ В заключение следует отметить, что в ряде реакций образование карбенов не доказано, хотя промежуточные соединения ведут себя как карбены. Такие соединения назвали *карбеноидами*. Их образование четко просматривается в реакции *Симмонса-Смита* – одной из наиболее удобных лабораторных способов циклопропанирования алкенов.



Глава 8

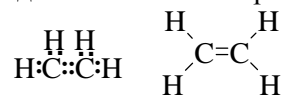
АЛКЕНЫ

8.1. СТРОЕНИЕ И НОМЕНКЛАТУРА АЛКЕНОВ

Алкены называют также *этиленовыми углеводородами* (по родоначальнику гомологического ряда этилену) или *олефинами*. Такое странное название произошло от французского слова *olefiant*, образованного из латинского – *oleum* – масло. Это связано с тем, что газообразные члены этиленового ряда, соединяясь с хлором и бромом, дают маслообразные продукты присоединения.

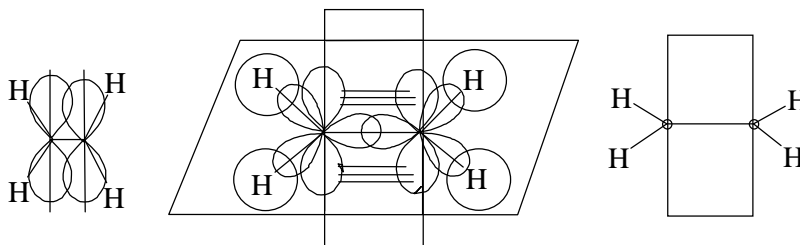
8.1.1. Строение этилена

Простейшим представителем ряда алкенов является этилен C_2H_4 . Поскольку этилен при гидрировании превращается в этан, можно ожидать аналогию в строении этих двух соединений.

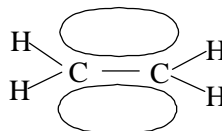


Атомы углерода соединены ковалентной связью, к ним ковалентными связями присоединены по два атома водорода. Таким образом, каждый атом углерода имеет шесть электронов на своем валентном уровне вместо требуемых восьми. Условию нейтральности молекулы отвечает принадлежность еще одной пары электронов обоим углеродным атомам. Таким образом, атомы углерода в этилене совместно владеют двумя электронными парами – т.е. они связаны двойной связью. Двойная углерод-углеродная связь является отличительной особенностью строения алкенов.

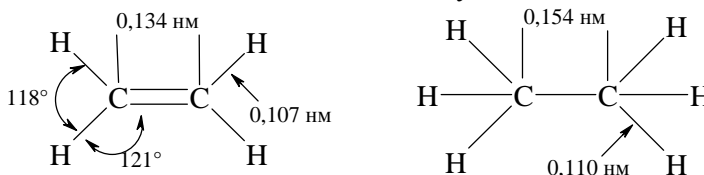
Для реализации такого строения атомы углерода в этилене находятся в sp^2 -гибридном состоянии: три эквивалентные гибридные sp^2 -орбитали образованы комбинацией одной s - и двух p -орбиталей. sp^2 -Орбитали лежат в одной плоскости и направлены к углам правильного треугольника: угол между двумя орбиталями составляет 120° . Тригональное расположение предполагает максимальное удаление гибридных орбиталей друг от друга. Гибридизированные орбитали участвуют в образовании σ -связей C-C и C-H.



Оставшаяся негибридизированной p_z -орбиталь расположена перпендикулярно плоскости трех sp^2 -орбиталей; она занята одним электроном. Если p -орбиталь одного атома углерода перекрывается с p -орбиталью другого углеродного атома, то происходит спаривание электронов и образуется дополнительная связь. Эта связь образуется за счет *латерального* (бокового) перекрывания p -орбиталей, и такую связь называют π -связью.



Вследствие того, что π -связь образуется за счет менее эффективного бокового перекрывания негибридизованных p -орбиталей, она менее прочна, чем углерод-углеродная σ -связь. Перекрывание p -орбиталей может происходить только в том случае, когда атомы углерода и водорода лежат в одной плоскости. Следовательно, этилен является плоской молекулой.



Таким образом, углерод-углеродная «двойная» связь построена из прочной σ -связи (~350 кДж/моль) и менее прочной π -связи (~260 кДж/моль). Расстояние между атомами углерода в этилене меньше, чем в этане, т.е. двойная связь $C=C$ короче простой углерод-углеродной связи.

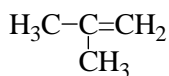
Электронны расположены дальше от ядер атомов и, соответственно, более доступны, чем электроны σ -связи. Кроме того π -связь менее прочна чем σ -связь, поэтому именно двойная связь является реакционным центром алкенов, который атакуют электрондефицитные частицы (радикалы и электрофилы).

8.1.2. Геометрическая изомерия

В ряду алкенов число изомеров для каждого члена ряда при переходе к высшим алкенам возрастает быстрее, чем в ряду алканов, т.к. кроме изомерии углеродного скелета, у алкенов возможно также изменение положения двойной связи в цепи, которое, в свою очередь, может приводить еще и к геометрической изомерии. Ниже на отдельных примерах приведены различные виды изомерии.

Структурная изомерия

Изомерия углеродного скелета

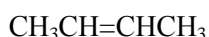


2-метилпропен

Изомерия положения двойных связей

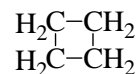


бутен-1



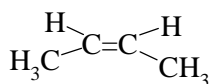
бутен-2

Межклассовая изомерия

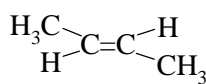


циклобутан

Геометрическая изомерия



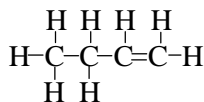
цис-бутен-2



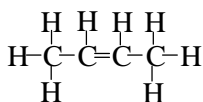
транс-бутен-2

Остановимся более подробно на геометрической изомерии.

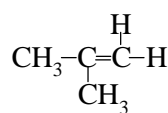
При изучении гомологов этилена – бутенов, было обнаружено, что существует не три соединения с изомерными углеродными скелетами и разным положением двойной связи, а четыре алкена с формулой C_4H_8 .



бутен-1

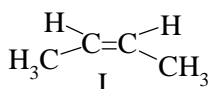


2 изомера бутена-2

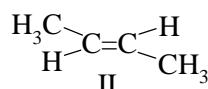


2-метилпропен

Два соединения, имеющих углеродный скелет бутена-2, различаются по температурам плавления и другим физическим свойствам, т.е. являются изомерами. Различие в их строении связано с разным пространственным расположением метильных групп относительно плоскости проходящей через двойную связь: в одном случае они находятся по одну сторону (I), а в другом – по разные стороны (II):



цис-бутен-2

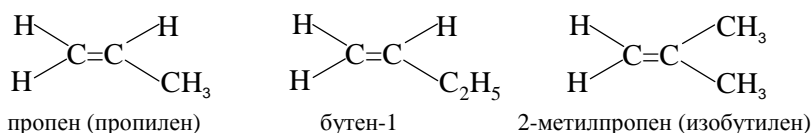


транс-бутен-2

Возможность существования этих изомеров как индивидуальных веществ связана с энергией, требуемой для поворота вокруг $C=C$ -связи. π -Связь образуется в результате бокового перекрывания p -орбиталей, доли которых лежат над и под плоскостью σ -связей. Чтобы перейти от одного из этих бутенов-2 к другому, молекулу надо повернуть по углерод-углеродной связи на 180° – т.е. необходимо разорвать π -связь, на что требуется около 260 кДж/моль. При комнатной температуре и небольшим нагреве, например, при перегонке тепловой энергии недостаточно для разрыва π -связи, поэтому удастся выделить два изомерных бутена-2.

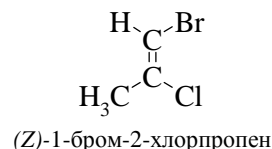
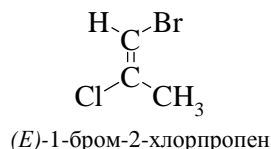
Поскольку изомерные бутены-2 имеют одинаковое химическое строение и отличаются друг от друга только расположением атомов в пространстве, то они являются *стереоизомерами*. Они, однако, не являются зеркальными изображениями друг друга и, следовательно, являются *диастереомерами* (точнее – *диастереомерами*) или *геометрическими изомерами*.

Так как для реализации стереоизомерии необходимо наличие пространственной неоднородности, то алкены с одинаковыми заместителями у одного атома углерода не обладают геометрической изомерией.



▪ **Конфигурацию** алкенов обозначают приставками *цис*– (от латинского: на этой стороне) и *транс*– (через), которые показывают, что метильные группы расположены по одну или по разные стороны от плоскости двойной связи:

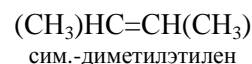
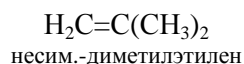
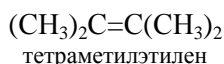
Для более сложных соединений используют *EZ*-систему обозначения конфигурации двойной связи. При расположении двух старших заместителей в молекуле с одной стороны плоскости двойной связи изомер называется *Z*, по разные – *E* (подробнее см. Главу 6 «Изомерия»).



Явление геометрической изомерии носит общий характер и присуще любому классу соединений, содержащих двойную углерод-углеродную связь или двойную связь другого типа.

8.1.3. Номенклатура алкенов

• **Тривиальная и рациональная номенклатура.** В химической литературе достаточно часто встречаются тривиальные названия олефинов: этилен, пропилен, амилен. Иногда алкены называют по рациональной номенклатуре как производные этилена. Дзамещенные этилены по одному атому углерода обозначают префиксом **несим.-** (несимметричный), а по разным атомам – **сим.-** (симметричный).



• **Номенклатура ИЮПАК.** При построении названия за основу выбирается самая длинная углеводородная цепь, содержащая двойную связь. Цепь нумеруется так, чтобы минимальный номер получил атом углерода с двойной связью. При равенстве вариантов направление нумерации определяется заместителями, как было рассмотрено для алканов. Название составляют аналогично алканам с заменой суффикса **-ан** на **-ен** и указанием после него локанта двойной связи. Например:

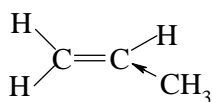
$\begin{array}{cccccccc} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & 7 & 8 \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ & & & & & & \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 & & & & & & \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 3-трет-бутил-7-метилоктен-2 За основу выбрана самая длинная цепь, содержащая двойную связь. Нумерация начинается с того края, к которому ближе расположена двойная связь.	$\begin{array}{ccccccc} & & \text{CH}_3 & & & & \\ & & & & & & \\ 6 & 5 & 4 & 3 & & & \\ \text{CH}_3 & \text{CH} & \text{CH} & \text{CH} & \text{CH}_2 & \text{CH}_2 & \text{CH}_3 \\ & & & & & & \\ \text{CH}_3 & & & \text{CH}=\text{CH}_2 & & & \end{array}$ 4,5-диметил-3-пропилгексен-1 За основу выбрана самая длинная и самая разветвленная цепь, содержащая двойную связь.	$\begin{array}{ccccccc} & & & & \text{CH}_3 & & \\ & & & & & & \\ 6 & 5 & 4 & 3 & 2 & 1 & \\ \text{CH}_3 & \text{CH} & \text{CH} & =\text{C} & \text{CH} & \text{CH}_3 \\ & & & & \\ \text{CH}_3 & & & & \text{CH}_3 \end{array}$ 2,3,5-триметилгексен-3 Двойная связь расположена симметрично. Направление нумерации определяют минимальные локанты заместителей (2,3,5 при нумерации слева меньше, чем 2,4,5 при нумерации справа).
--	--	---

▪ **Непредельные углеводородные радикалы** называют, добавляя к названию алкена суффикс **-ил**: $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-$ пропенил, $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ бутен-2-ил (*кротил*). В заместительной номенклатуре ИЮПАК рекомендованы к применению тривиальные названия трех олефиновых радикалов: $\text{CH}_2=\text{CH}-$ винил, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$ аллил и $\text{CH}_2=(\text{CH}_3)\text{C}-$ изопропенил.

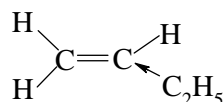
8.2. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛКЕНОВ

Физические свойства алкенов, по существу, такие же, как и свойства алканов. Они нерастворимы в воде, но хорошо растворимы в неполярных растворителях, таких как бензол, эфир, хлороформ или лигроин. Их плотность ниже плотности воды. Алкены с разветвленной цепью кипят при более низкой температуре, чем линейные соединения с тем же числом углеродных атомов.

Большинство алкенов неполярны, только некоторые олефины вследствие определенной геометрии молекулы имеют небольшие дипольные моменты.



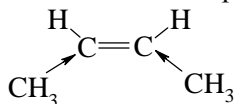
$$\mu = 0,35\text{D}$$



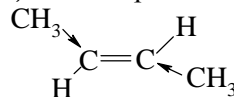
$$\mu = 0,37\text{ D}$$

Связь алкильной группы с атомом углерода двойной связи мало полярна, и ее направление указано на рисунке: алкильная группа подает электроны к углероду двойной связи.

Цис-бутен-2 с двумя метильными группами по одну сторону двойной связи и двумя атомами водорода по другую должен иметь небольшой дипольный момент. В *транс*-бутене-2 с каждой стороны двойной связи в молекуле находятся метильная группа и водород. В этом случае дипольный момент равен нулю, т.к. индукционные эффекты метильных групп направлены навстречу друг другу. Хотя дипольные моменты непосредственно не были измерены, небольшое различие в полярности находит отражение в более высокой температуре кипения *цис*-изомера.



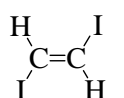
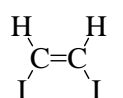
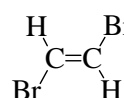
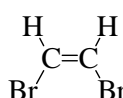
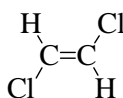
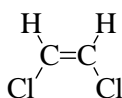
цис-изомер, т. кип. 4 °C



транс-изомер $\mu=0$; т. кип. 1 °C

Цис-изомер менее симметричен, и поэтому его упаковка в кристаллической решетке менее плотная, что обуславливает, как правило, более низкую температуру кипения данного изомера.

Различия в полярности и, следовательно, различия в температурах плавления и кипения больше для алкенов с заместителями, электроотрицательность которых сильно отличается от электроотрицательности углерода. Это может быть проиллюстрировано следующими примерами:



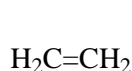
Конфигурация (D)	<i>цис</i> -1,85	<i>транс</i> -0	<i>цис</i> -1,35	<i>транс</i> -0	<i>цис</i> -0,75	<i>транс</i> -0
т. пл. (°C)	80	50	53	6	14	72
т. кип. (°C)	60	48	110	108	188	19

Связь между конфигурацией и температурами кипения и плавления является эмпирическим правилом, из которого имеется много исключений. В то же время измерение дипольных моментов часто позволяет приписать *цис*- или *транс*-строение определенному изомеру.

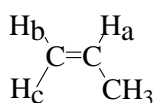
8.2.1. Спектроскопия алкенов

Алкены легко обнаружить с помощью спектральных методов.

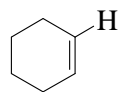
- **В УФ-спектрах** алкены проявляют полосу поглощения соответствующую $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходу с максимумом при 180-205 нм.
- **В ИК-спектрах** валентные колебания $\nu_{C=C}$ проявляются в виде полосы 1640-1680 см^{-1} , а деформационные колебания ν_{C-H} – в диапазоне 790-990 см^{-1} . Кроме того, *цис*- и *транс*-изомерам отвечают деформационные колебания: 650-750 см^{-1} для *цис*- и 960-980 см^{-1} для *транс*-конфигурации.
- **В масс-спектрах** алкенов отмечают характерные интенсивные пики молекулярных ионов, а также группу пиков с m/z 41(C_3H_5), 55; 69; 83 и т.д., образующихся в результате аллильного расщепления. К сожалению, двойная связь под электронным ударом мигрирует, поэтому масс-спектрометрию нельзя использовать для определения места положения двойной связи в алкенах.
- **В спектрах ПМР** протоны у двойной связи имеют химический сдвиг около 4,5-6,5 м.д. – т.е. они значительно сдвинуты в более слабое поле, чем протоны у насыщенных атомов углерода. Примеры значений химических сдвигов протонов для некоторых олефинов:



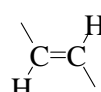
5,33



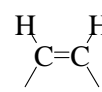
5,70 (a), 4,88 м.д. (b), 4,96 (c)



5,57 м.д.



$J_{\text{вин}} 12-18\text{ Гц}$



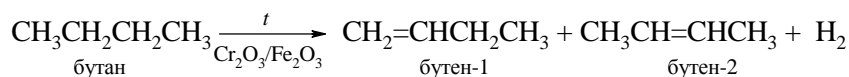
$J_{\text{вин}} 6-12\text{ Гц}$

Геометрические изомеры существенно различаются по вицинальным константам спин-спинового взаимодействия, что позволяет их интерпретировать.

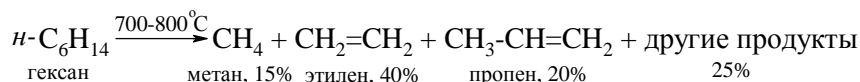
8.3. ПРОМЫШЛЕННЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ АЛКЕНОВ

В промышленных масштабах алкены получают главным образом при парофазном крекинге нефти. Низшие алкены выделяют в чистом виде фракционной перегонкой, и поэтому они являются доступным сырьем для синтеза большого числа важных алифатических соединений, а также для получения полимеров, например, полиэтилена, полипропилена, полихлорвинила.

❖ **Дегидрирование алканов.** Катализатором этого процесса обычно является специальным образом приготовленный оксид хрома(III). Реакция протекает при температуре 300-450 °С.



- **Этилен** получают из этана по реакции: $\text{CH}_3\text{CH}_3 \xrightarrow[\text{нить, } 800^\circ\text{C}]{\text{нихромовая}} \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2$.
- **Этилен и пропилен** являются основными алкенами, образующимися при высокотемпературном крекинге высших алканов.



Среди мономеров эти алкены занимают лидирующее место. Достаточно сказать, что только в США (см. Таблицу 8.1) их производство составляет десятки миллионов тонн.

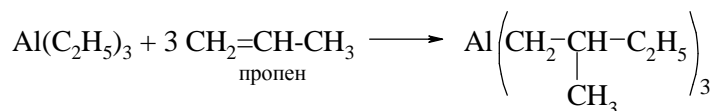
Таблица 8.1

Объем промышленного производства важнейших мономеров в США в 90-е годы XX в.

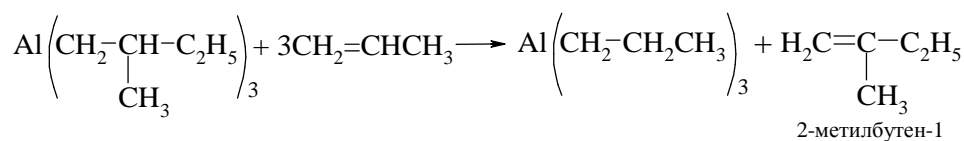
Соединение	Формула	Объем производства (млн. т)
этилен	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	17,5
пропилен	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$	10,2
стирол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$	4,1
винилхлорид	$\text{CH}_2=\text{CHCl}$	4,9
бутадиен-1,3	$\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2$	1,6
акрилонитрил	$\text{CH}_2=\text{CHCN}$	1,4
винилацетат	$\text{CH}_2=\text{CHOCOC}_2\text{H}_5$	1,3

❖ **Синтез 1-алкенов олигомеризацией их низших гомологов.** Алкены с концевой двойной связью и четным числом атомов углерода, используемые в больших количествах в производстве детергентов, получают *олигомеризацией* этилена или других низших алкенов по одному из вариантов метода Циглера¹-Натта².

Реакции полимеризации можно использовать для получения относительно низкомолекулярных продуктов, если рост цепи удаётся обрывать на ранних стадиях. Полученные вещества называются *олигомерами*, и такой процесс может быть назван *олигомеризацией*. Таким путем, в частности, могут быть синтезированы высшие 1-алкены, в том числе, и β -разветвленные, применяемые в качестве мономеров для стереоспецифической полимеризации. Олигомеризация алкенов осуществляется в присутствии катализатора триэтилалюминия.



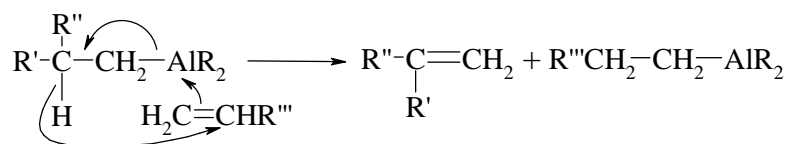
Реакция подобна полимеризации Циглера-Натта (см. Главу 10 «Алкадиены»), однако в этом случае после акта присоединения активно происходит передача цепи на мономер и рост полимерной цепи прекращается.



Передача цепи по-видимому осуществляется за счет переноса гидрид-иона от β -положения алкильной цепи к мономеру.

¹ Циглер К. (1998-1973) – немецкий химик. Основные работы в области органического синтеза и химии полимеров. Совместно с Д. Натта – Нобелевский лауреат (1963 г.).

² Натта Д. (1903-1973) – итальянский химик. Основные труды в области полимеров.

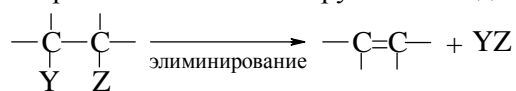


При этом связь между алкильным фрагментом и атомом алюминия разрывается. У концевго атома углерода алкильной цепи возникает двойная связь и образуется новая связь между металлом и мономером. Движущей силой такого перераспределения связей могут быть стерические затруднения, создаваемые объемным и(или) -разветвленным алкильным фрагментом.

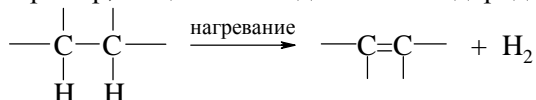
Подобным образом получают, в частности, пентен-1, гексен-1, 4-метилпентен-1, 2-метилбутен-1. Последнее соединение может быть путем дегидрирования превращено в *изопрен* – мономер, широко используемый в производстве каучука.

8.4. ЛАБОРАТОРНЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ АЛКЕНОВ

Введение двойной связи в молекулу, содержащую одну простую углерод-углеродную связь, чаще всего протекает как элиминирование атомов или групп от соседних атомов углерода:



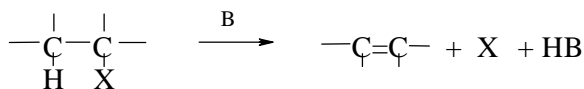
В процессе крекинга, например, отщепляются два атома водорода:



Реакции элиминирования, рассмотренные ниже, можно использовать не только для синтеза простых алкенов. Они, что более важно, представляют общие пути введения двойной углерод-углеродной связи в молекулы любого типа.

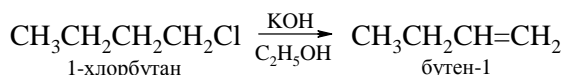
8.4.1. Дегидрогалогенирование алкилгалогенидов

Одним из наиболее распространенных и хорошо изученных процессов элиминирования является реакция *дегидрогалогенирования* алкилгалогенидов, которая протекает под действием оснований: спиртовых растворов щелочей, алкоголятов, амидов щелочных металлов или аминов (хиолин, пиридин, анилин).

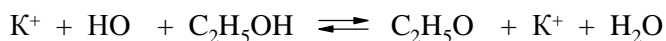


B = основание

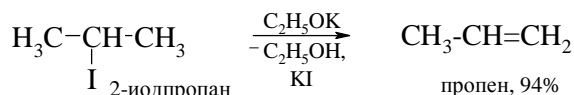
Например:



В лабораторной практике чаще всего алкен получают нагреванием алкилгалогенида со спиртовым раствором едкого кали. В этом случае первоначально происходит обратимая реакция, приводящая к образованию более сильного основания – алкоголят аниона.

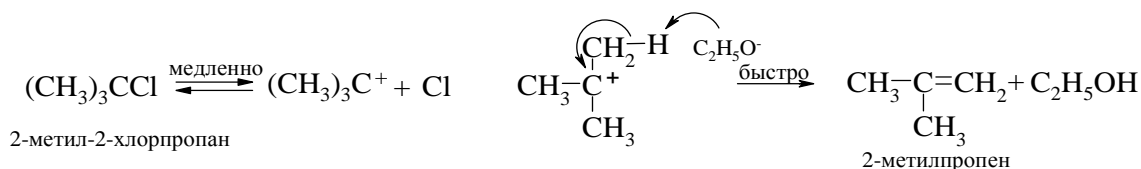


Обработка вторичных и третичных галогеналканов спиртовым раствором щелочи дает алкены с хорошим выходом.



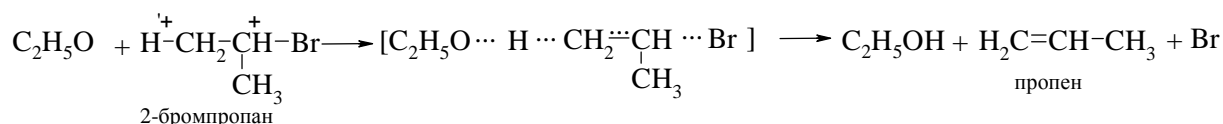
❖ **Механизмы реакций элиминирования.** Наиболее часто элиминирование в растворах происходит по ионным механизмам E1 и E2 (E - от английского *elimination* – элиминирование, 1 – мономолекулярное, а 2 – бимолекулярное).

▪ Реакциям, протекающим по механизму E1 необходим ионизирующий растворитель. Стадией, лимитирующей (определяющей) скорость реакции, является образование интермедиата – карбокатиона, который, отщепляя протон под действием основания $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$, быстро переходит в стабильное состояние (олефин).



Скорость реакции $V = k [\text{RHal}]$, т.е. зависит от концентрации только галогенпроизводного – процесс мономолекулярный.

▪ Реакции отщепления, протекающие по бимолекулярному механизму E2, требуют присутствия основания на лимитирующей (скорость определяющей) стадии. Отрыв протона и галогена происходит одновременно через переходное состояние, в котором основание образует связь за счет своей электронной пары с протоном в той степени, в какой происходит отщепление галогенид-иона.



Скорость реакции выражается уравнением $V = k [\text{RHal}][\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-]$, т.е. зависит от концентрации как галогенпроизводного, так и основания – процесс бимолекулярный.

Активность оснований в реакциях, протекающих по механизму E2, изменяется в том же направлении, что и их сила: $\text{NH}_2^- > \text{C}_2\text{H}_5\text{O}^- > \text{OH}^- > \text{RCOO}^-$.

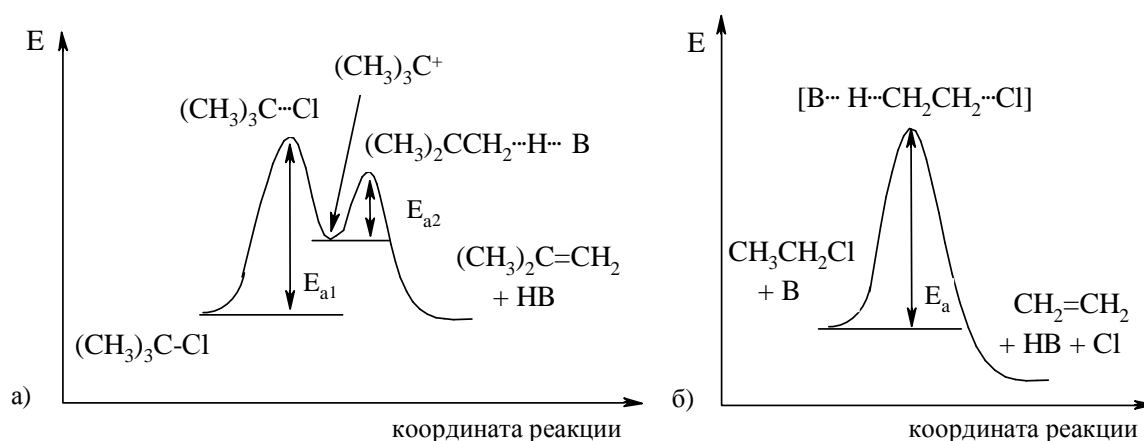


Рис. 8.1. Энергетические диаграммы реакций, протекающих по механизму E1 (а) и E2 (б)

▪ Если имеется возможность отщепления галогеноводорода в двух направлениях, согласно *правилу Зайцева*¹ преимущественно образуется более разветвленный (термодинамически более устойчивый) алкен. Легкость образования алкенов уменьшается в ряду: $\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2 > \text{R}_2\text{C}=\text{CHR} > \text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2 > \text{RCH}=\text{CHR} > \text{RCH}=\text{CH}_2$. В такой же последовательности уменьшается устойчивость алкенов – т.е. чем устойчивее алкен, тем легче он образуется в реакции дегидрогалогенирования.

➤ **Правило Зайцева** – при дегидрогалогенировании галогеналканов протон отщепляется преимущественно от наименее гидрогенизированного атома углерода.

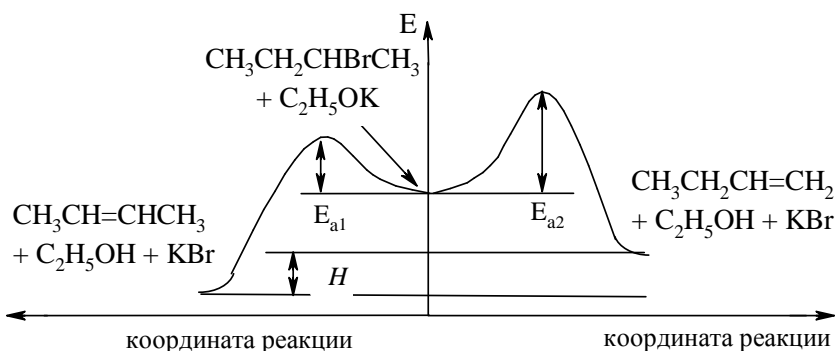
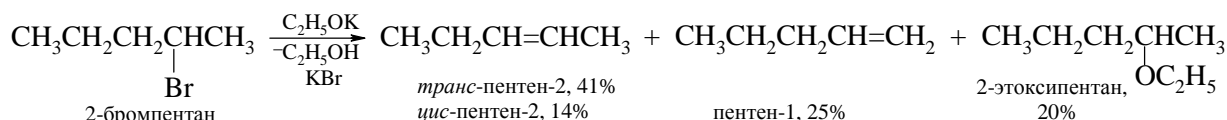


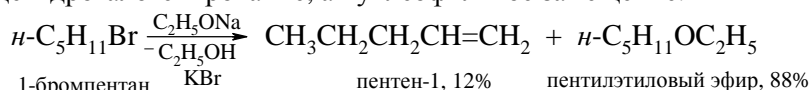
Рис. 8.2. Энергетическая диаграмма реакции элиминирования, приводящей к образованию более устойчивого алкена

¹ Зайцев А. (1841-1910) – русский химик-органик, ученик А. Бутлерова. Исследования в области органического синтеза и теории химического строения.

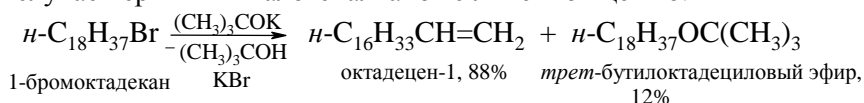


Как следует из приведенного выше примера, реакция протекает с определенной не только *региоселективностью*, но и *стереоселективностью*. Стереоселективность реакции связана с большей устойчивостью *транс*-изомера. Наряду с алкенами образуется и простой эфир – продукт нуклеофильного замещения (подробнее см. Главу 12 «Галогенпроизводные углеводов»).

Легкость дегидрогалогенирования алкилгалогенидов убывает в следующем ряду: третичные > вторичные > первичные. В случае первичных галогеналканов, особенно, если они не несут β-разветвления, доминирующим продуктом реакции будет именно простой эфир – т.е. главное направление реакции не дегидрогалогенирование, а нуклеофильное замещение.



Однако применение очень сильного основания *трет*-бутоксид-аниона дает алкены с хорошими выходами даже в случае первичных галогеналканов с линейной цепью.



В конкурирующих реакциях дегидрогалогенирования и нуклеофильного замещения галогена элиминированию способствуют высокая основность реагента и повышенная температура.

На соотношение между продуктами элиминирования существенно влияет природа галогена и сила основания. Так, при дегидрогалогенировании 2-галогенгексана выход гексена-1 увеличивается в ряду $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ и при переходе от метилата натрия к более сильному основанию – *трет*-бутилату натрия (см. Таблицу 8.2).

Таблица 8.2

Содержание (%) гексена-1 при дегидрогалогенировании 2-галогенгексана при 100 °С

Галоген	I	Br	Cl	F
$\text{CH}_3\text{ONa}/\text{CH}_3\text{OH}$	19	28	33	70
$(\text{CH}_3)_3\text{CONa}/(\text{CH}_3)_3\text{COH}$	69	80	88	97

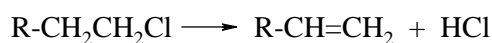
Как правило, реакция E2 представляет собой стереоспецифическое *анти*-элиминирование, поскольку *анти*-копланарное переходное состояние энергетически выгоднее *син*-копланарного переходного состояния, находящегося в малоустойчивой *заслоненной* конформации.



анти-копланарное и син-копланарное переходные состояния

Следует отметить, что в отличие от процесса образования свободных радикалов разрыв связей C–H и C–X протекает *гетеролитически*. Откуда берется энергия для разрыва этих связей? Во-первых, образуется связь между протоном и основанием. Затем в результате образования π-связи выделяется ~260 кДж/моль энергии. И, наконец, выделяется энергия при сольватации ионов галогена. Каждая ион-дипольная связь сама по себе слаба, но при образовании большого числа таких связей выделяется большое количество энергии.

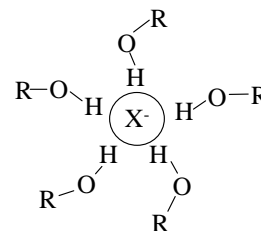
Возможно и термическое отщепление (*пиролиз*) галогеноводорода.

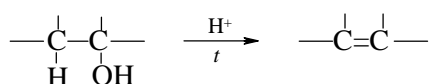


* Символ Δ обозначает пиролиз.

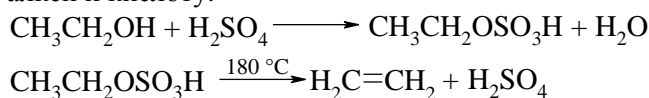
8.4.2. Дегидратация спиртов

Спирт превращается в алкен при *дегидратации* (отщеплении молекулы воды), которая протекает в присутствии кислоты и при нагревании.



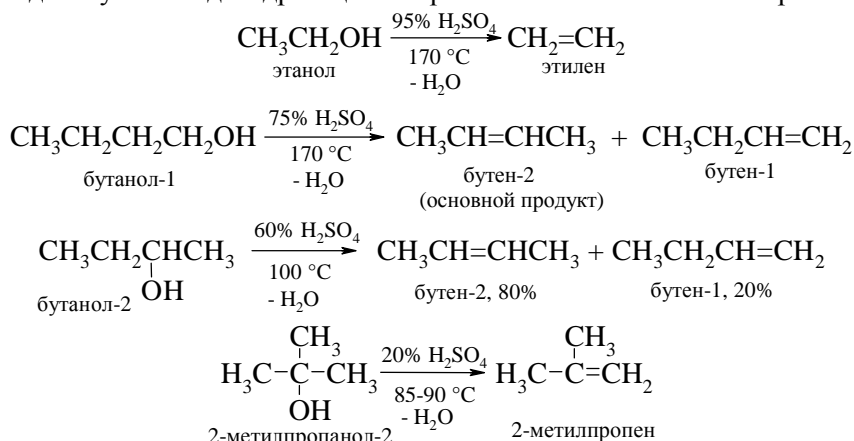


В лабораторных условиях реакцию проводят с использованием концентрированных водоотнимающих кислот (H_2SO_4 , H_3PO_4). При этом первоначально образуется эфир минеральной кислоты, который затем распадается на алкен и кислоту.



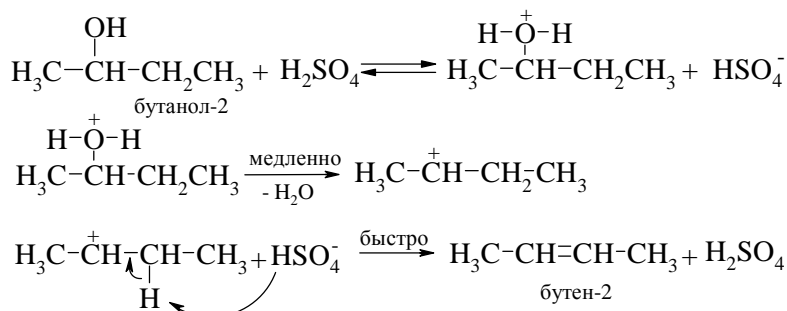
Снижение температуры реакции приводит к межмолекулярной дегидратации спиртов с образованием простых эфиров.

Легкость дегидратации спиртов увеличивается в ряду: первичные < вторичные < третичные. Некоторые третичные спирты дегидратируются настолько легко, что их можно перегнать, только если принять меры для тщательной защиты от паров кислот в воздухе, имеющих в обычной лаборатории. Ниже приведены условия дегидратации спиртов в зависимости от их строения.



Реакции отщепления воды, как и отщепление галогеноводородов, может происходить по механизмам E1 и E2 в зависимости от строения спирта и условий реакции.

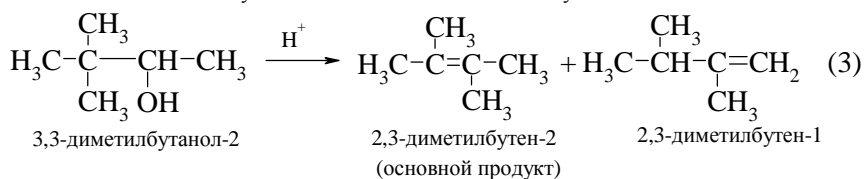
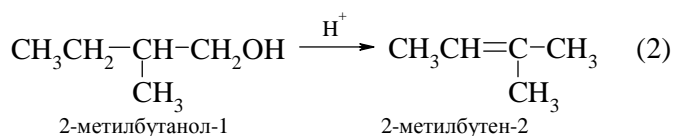
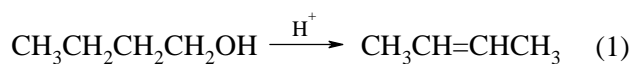
❖ **Механизм реакции E1.** Реакция дегидратации спиртов по механизму E1 в присутствии кислот может быть представлена таким образом:



Обычно отщепление воды от спиртов идет по правилу Зайцева, то есть водород отщепляется от наименее гидрогенизированного атома углерода. Это объясняется тем, что реакции элиминирования, протекающие по механизму E1, идут через образование карбкатионов, устойчивость которых уменьшается в следующем порядке: третичный > вторичный > первичный > CH_3 , что связано с компенсацией положительного заряда за счет смещения электронной плотности алкильными группами, обладающими +I-эффектом.

Легкость образования карбкатионов уменьшается в ряду: третичный > вторичный > первичный > метил. Чем устойчивее карбкатион и чем легче он образуется, тем легче протекает дегидратация. Конкурентными процессами в этом случае являются реакции нуклеофильного замещения $\text{S}_{\text{N}}1$ с образованием простых эфиров и перегруппировки карбкатиона.

❖ **Перегруппировки карбкатионов.** Очень часто дегидратация спиртов приводит к алкенам, образование которых не согласуется с предложенным механизмом. Двойная связь появляется в неожиданных местах; в некоторых случаях происходит даже изменение углеродного скелета.



Преимущественное образование бутена-2 в реакции (1) объясняется тем, что *n*-бутиловый спирт образует первичный *n*-бутильный карбокатион, который перегруппировывается в более устойчивый *втор*-бутильный карбокатион. Последний теряет протон и дает преимущественно бутен-2.

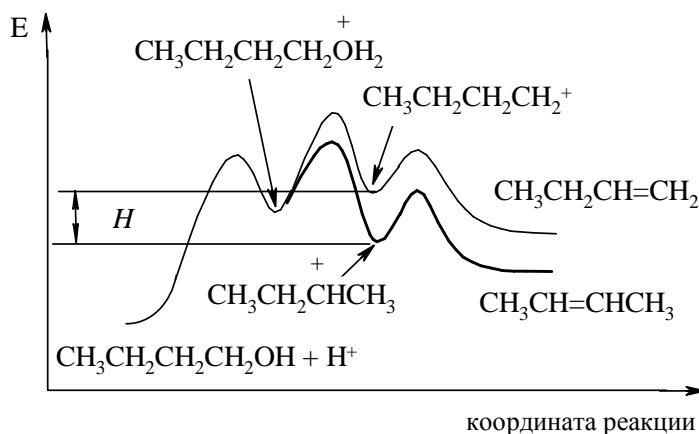
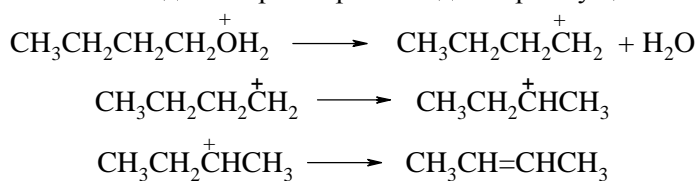
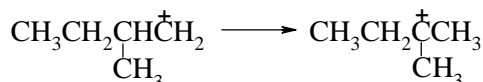
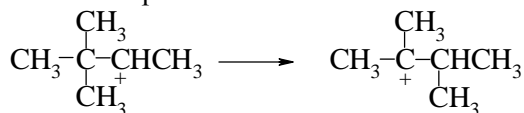


Рис. 8.3. Энергетическая диаграмма реакции дегидратации, проходящей через образование более устойчивого карбокатиона

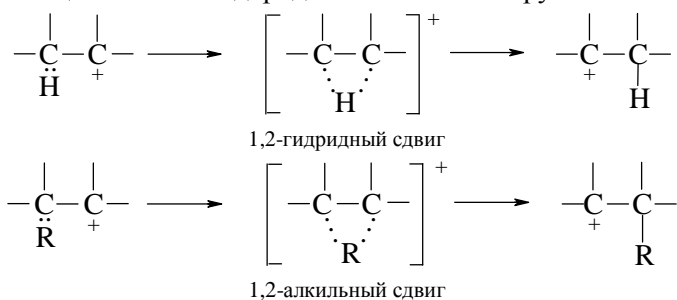
Аналогичным образом в реакции (2) 2-метилбутильный карбокатион перегруппировывается в карбокатион с положительным зарядом на третичном атоме углерода.



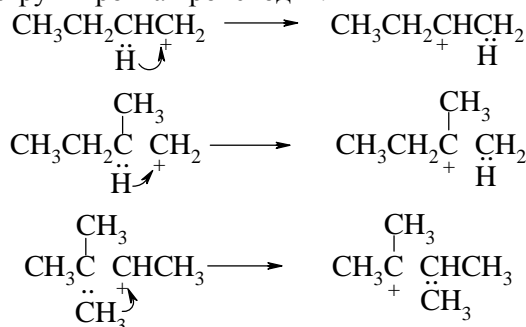
Вторичный карбокатион, образующийся из 3,3-диметилбутанола-2 в реакции (3), также превращается в соответствующий третичный карбокатион.



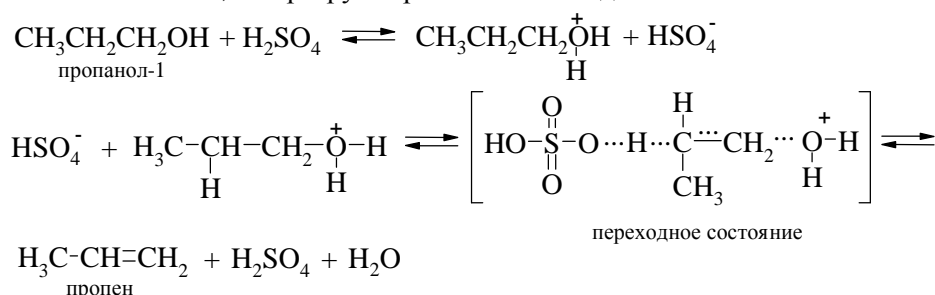
В каждом случае перегруппировка происходит в направлении образования более устойчивого карбокатиона: вторичного из первичного, третичного из первичного или вторичного за счет *гидридного* или *алкильного* сдвига — смещается атом водорода или алкильная группа вместе с парой электронов.



Если при 1,2-сдвиге атома водорода или алкильной группы может образоваться более устойчивый карбокатион, то такая перегруппировка происходит.

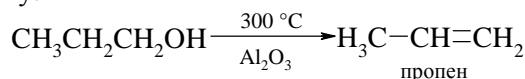


❖ **Механизм реакции E2.** В случае протекания реакции дегидратации по механизму E2 образование карбокатионов невозможно, и перегруппировки не наблюдаются.



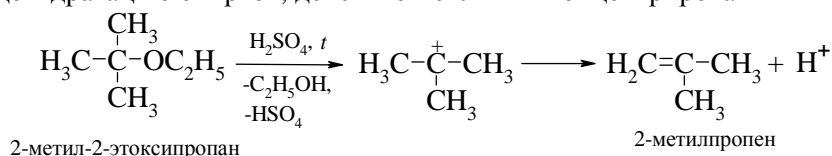
❖ **Парофазная дегидратация.** Значительно больше значение, чем кислотная дегидратация в жидкой фазе, имеет парофазная дегидратация спиртов над оксидами алюминия или тория. В этом случае конкурентные процессы в значительной степени подавлены, а при использовании частично отравленных катализаторов, например: оксид алюминия/пиридин, полностью отсутствуют.

В промышленности для дегидратации в качестве катализатора используют оксиды алюминия, тория, вольфрама, а саму реакцию ведут при температуре около 300 °С. Выход алкена в этом случае приближается к теоретическому.



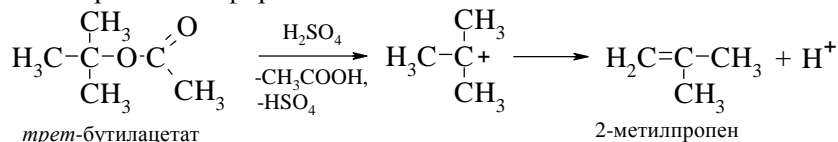
❖ **Дегидратация эфиров.**

■ Отщепление молекулы спирта от *простых эфиров* с образованием алкенов можно осуществить также как и дегидратацию спиртов, действием сильных концентрированных кислот.



Разложение простых эфиров до алкенов идет тем легче, чем более разветвленный алкил входит в состав такого эфира (реакция E1-типа).

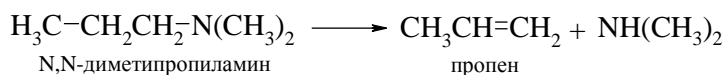
■ По аналогичному механизму протекает реакция и для *сложных эфиров*, но в более мягких условиях по сравнению с простыми эфирами.



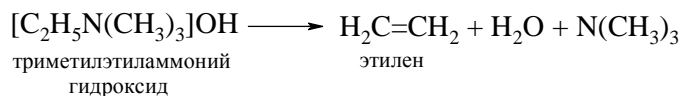
8.4.3. Расщепление аминов. Правило Гофмана¹

❖ **Расщепление аминов.** Связь С–N в аминах менее полярна по сравнению С–О и по этой причине отщепление аммиака или аминов протекает по гомолитическому механизму при более высоких температурах, чем дегидратация спиртов.

¹ Гофман А. (1818-1892) – немецкий химик-органик. Основные работы в области азотсодержащих органических соединений. Предложил способы получения аминов, в том числе, из алкилгалогенидов (*реакция Гофмана*), разложением амидов (*перегруппировка Гофмана*).

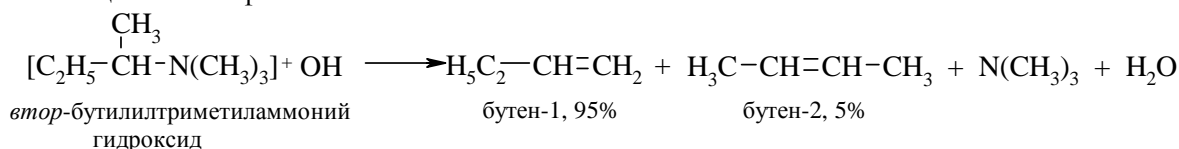


❖ **Расщепление аммонийных солей.** Значительно легче идет термическое разложение четвертичных аммониевых оснований *по Гофману*.

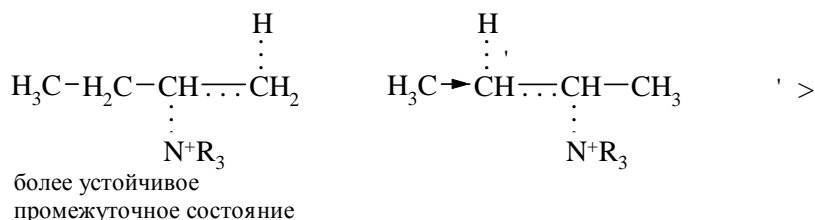


Примечательно, что в виде алкена отщепляется более сложный алкил. Направление отщепления определяется *правилом Гофмана*.

➤ **Правило Гофмана** – при расщеплении алкиламмониевых солей предпочтительно образуются наименее замещенные олефины.



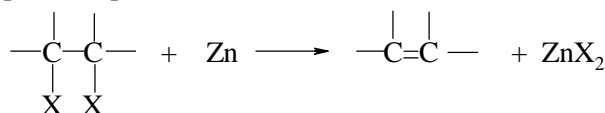
Т.е. отщепление аммонийных ионов протекает противоположно отщеплению галогеноводородов и воды, обычно проходящее в соответствии с правилом Зайцева. Такое поведение аммонийных солей можно объяснить тем, что в β -положении к уходящей группе возникает частичный отрицательный заряд и выгоднее чтобы в переходном состоянии алкильные группы не увеличивали его величину.



Эта реакция нашла применение в установлении строения гетероциклических соединений.

8.4.4. Другие лабораторные методы, основанные на реакциях элиминирования

❖ **Дегалогенирование вицинальных дигалогенидов.** Слово «*вицинальный*» означает, что заместители находятся при соседних атомах углерода. Ранее для дегалогенирования использовалась цинковая пыль в водно-спиртовой среде.

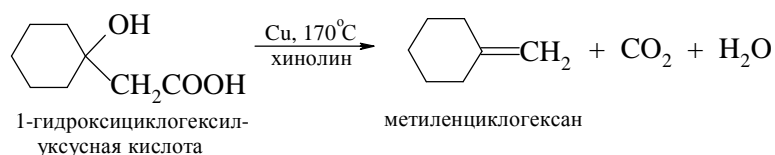


Однако образующийся в реакции хлорид цинка приводил к изомеризации алкенов. Эффективными заместителями цинка в этой реакции являются иодид натрия в метаноле или ацетоне, соли хрома(II), алюмогидрид лития.

Дегалогенирование вицинальных дигалогенидов часто ограничено тем, что их обычно получают из алкенов. Однако иногда удобно использовать превращение алкена в дигалогенид, чтобы провести некоторые реакции с остальной частью молекулы и затем регенерировать алкен действием цинка; такая операция называется *временной защитой двойной связи*.

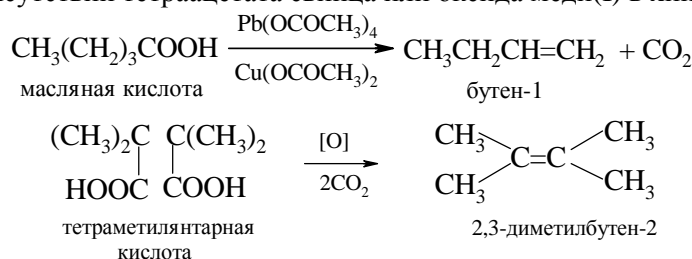
❖ **Реакции одновременного декарбоксилирования и дегидратации.** Элиминирование β -гидроксикарбоновых кислот очень часто используют как региоселективный способ синтеза олефинов, особенно алкенов с концевой двойной связью, т.к. исходные соединения достаточно доступны по реакции Реформатского¹:

¹ Реформатский С. (1864 – 1937) – украинский химик. Основные интересы сосредоточены в области химии природных соединений и металлорганического синтеза.

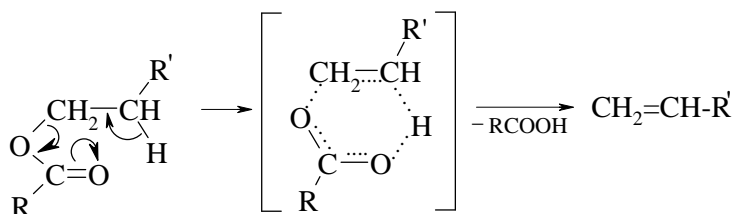


Родственной реакцией является процесс декарбоксилирования-элиминирования производных β -галогенкарбоновых кислот.

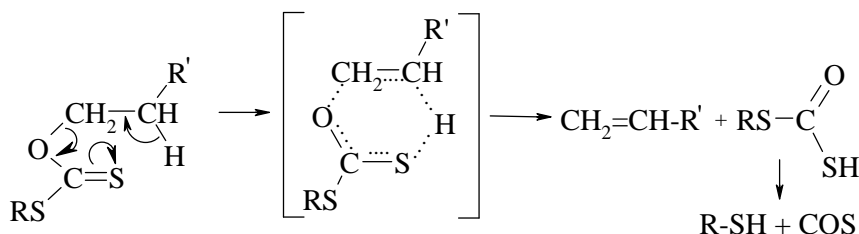
❖ **Окислительное декарбоксилирование.** Олефины можно получить окислительным декарбоксилированием карбоновых кислот при действии тетраацетата свинца или 1,2-дикарбоновых кислот, нагревая последние в присутствии тетраацетата свинца или оксида меди(I) в хинолине.



❖ **Пиролиз эфиров карбоновых кислот.** Реакция происходит при нагревании эфиров карбоновых кислот до 500°C . В этом случае протекает синхронное *цис*-элиминирование, идущее через циклический активированный комплекс.

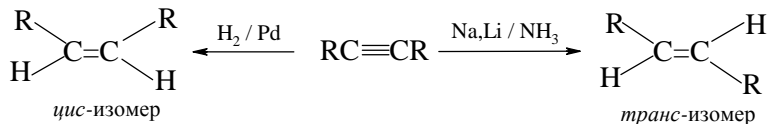


❖ **Пиролиз эфиров ксантогеновой кислоты (реакция Чугаева¹).** Образующиеся из спиртов эфиры ксантогеновой кислоты (ксантогенаты) при нагревании до 200°C также претерпевают синхронное *цис*-элиминирование:



8.4.5. Реакции восстановления

❖ **Гидрирование.** В зависимости от условий реакции возможно протекание двух процессов, при которых получают соответственно *цис*- и *транс*-изомеры. При использовании в качестве восстановителя щелочных металлов в жидком аммиаке (восстановление по Берчу²) стереоселективно получают *транс*-алкены (механизм реакции см. Главу 9 “Алкины”).



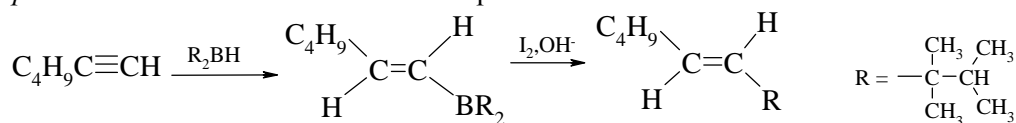
Исчерпывающее гидрирование ацетиленовых углеводородов над платиной или палладием ведет к алканам. Неполное гидрирование до алкенов возможно при использовании катализатора с уменьшенной активностью, например, катализатора Линдлара – палладий на карбонате кальция, модифи-

¹ Чугаев Л. (1873-1922) – русский химик. Главная область интересов – химия комплексных соединений. Установил повышенную устойчивость комплексов, образующих пяти- и шестичленные циклы (*правило Чугаева*), открыл качественную реакцию на никель (*реактив Чугаева*), метод количественного определения подвижных атомов водорода (*метод Чугаева – Церевитинова*).

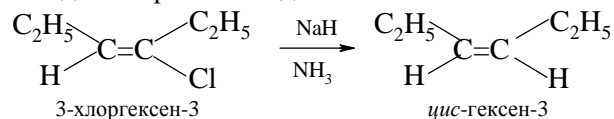
² Берч А. (1915-1995) – австралийский химик. Основные работы посвящены неопределенным соединениям и природным веществам.

цированного солями свинца или палладий на сульфате бария, пассивированный хинолином. Такое восстановление ведет к *цис*-изомерам.

❖ **Восстановление боранами.** В последнее время для синтеза олефинов из гомологов ацетилена используют диалкилгидробораны с объемными углеводородными радикалами. Этот метод позволяет получать *транс*-алкены с высокой степенью стереоселективности.

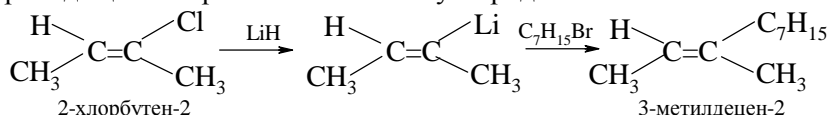


❖ **Восстановление винилгалогенидов.** Иногда в препаративных целях используют восстановление других производных олефинов. Таким способом, например, осуществляют восстановление винилгалогенидов натрием в жидком аммиаке.

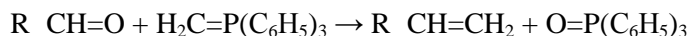


8.4.6. Реакции конденсации

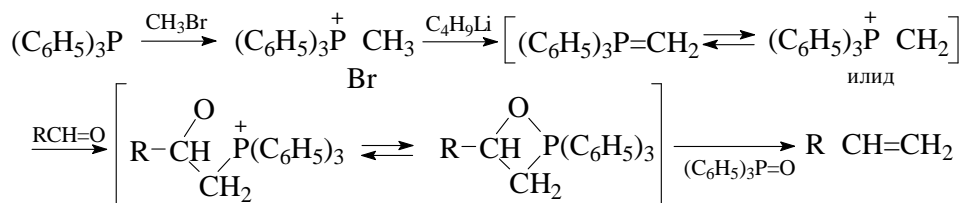
❖ **Алкилирование винилхлоридов.** Большее значение имеют реакции конденсации, аналогичные методу Вюрца и приводящие к образованию нового углеродного скелета.



❖ **Реакция Виттига¹.** Одним из современных методов создания С=С связи является реакция Виттига. Она позволяет преобразовывать карбонильные соединения в олефины. В качестве реагента выступает алкилиденфосфоран (*илид*), образующийся в реакционной смеси при действии на фосфониевую соль – продукт алкилирования тризамещенного фосфина (обычно трифенилфосфина), сильного основания, например, бутиллития.

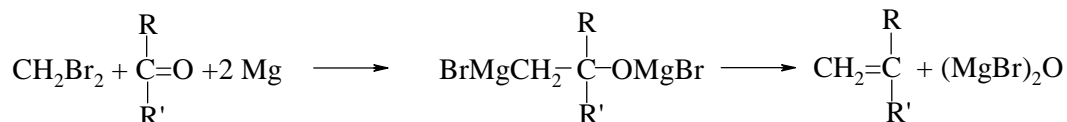


Предполагаемый механизм реакции:



Преимущество этого метода над другими состоит в том, что появляется возможность синтеза алкена с четко обозначенным положением двойной связи в молекуле без образования других изомерных алкенов.

❖ *Замена карбонильного кислорода на метиленовую группу.* Действием метиленгалогенида и магния на оксосоединения можно получить олефин соответствующего строения.

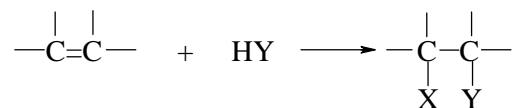


8.5. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛКЕНОВ

Двойная углерод-углеродная связь определяет особенности строения алкенов и их свойства, т.е. она может рассматриваться как *функциональная группа*. Из-за высокой поляризуемости и относительно низкой энергии образования π -связи эти соединения проявляют ненасыщенный характер, легко вступая в реакции присоединения с разрывом π -связи и образуя насыщенные продукты. Поэтому

¹ Виттиг Г. (1897 – 1987) – немецкий химик. Основные работы посвящены синтезу сложных органических соединений. Нобелевская премия 1979 г.

типичными реакциями двойной связи будут реакции, при которых происходит разрыв π -связи и образование вместо нее двух прочных σ -связей. Реакции, в результате которых происходит соединение двух молекул с образованием одной молекулы нового вещества, называются *реакциями присоединения*.



Как известно, π -электроны в меньшей степени участвуют в связывании двух ядер углерода, чем электроны, образующие σ -связь. В результате они сами удерживаются ядрами углерода менее прочно. И как следствие: эти электроны особенно доступны для реагентов с недостатком электронов. Во многих реакциях двойная углерод-углеродная связь служит *донором* электронов, т.е. ведет себя как основание Льюиса. Она реагирует с соединениями, которые обеднены электронами, т.е. с кислотами Льюиса. Эти кислые реагенты, обладающие вакантной орбиталью, называются *электрофилами* (т.е. любящими электроны), поэтому типичными реакциями алкенов являются реакции *электрофильного присоединения* (A_E).

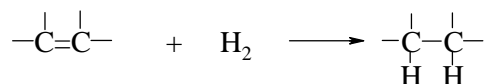
Существуют реагенты, обедненные электронами, другого типа – это свободные радикалы, имеющие неспаренный электрон, и карбены, в которых атом углерода имеет два неспаренных электрона. Эти агенты атакуют избыточную электронную плотность двойной связи, вступая в реакции *свободно-радикального присоединения* (A_R) и реакции *циклоприсоединения*.

Большинство алкенов содержат не только двойную углерод-углеродную связь, но также и алкильные группы. Поэтому, кроме реакций присоединения, присущих двойной углерод-углеродной связи, алкены могут подвергаться свободно-радикальному замещению, характерному для алканов. Эти реакции протекают еще легче, чем для алканов, особенно в β -положение по отношению к двойной связи, т.к. в качестве промежуточного продукта образуется более стабильный аллильный радикал. Наиболее важные реакции присоединения и замещения приведены ниже. Отдельно будут рассмотрены реакции окисления, которые также преимущественно протекают по двойной связи.

8.5.1. Реакции восстановления

❖ **Реакции каталитического гидрирования.** Это общий метод превращения двойной углерод-углеродной связи в одинарную C–C-связь. Поскольку реакция обычно протекает количественно, и объем израсходованного водорода можно измерить, гидрирование часто используют в аналитических целях.

В процессе гидрирования алкенов происходит разрыв π -связи ($D \sim 260$ кДж/моль) и связи H–H ($D \sim 435$ кДж/моль), а также образование двух связей C–H ($D \sim 410$ кДж/моль на каждую связь), в результате реакции выделяется энергия ($H \sim 125$ кДж/моль).



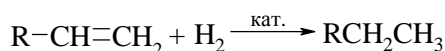
➤ *Теплота гидрирования* – количество тепла, выделяющееся при гидрировании 1 моль ненасыщенного соединения.

Гидрирование – реакция экзотермическая, однако, в отсутствие катализатора она протекает с незначительной скоростью даже при повышенной температуре. Алкены устойчивы к действию водорода в момент выделения. Для того чтобы проходило гидрирование, необходима очень большая энергия активации. Катализатор ее понижает настолько, что реакция может протекать при комнатной температуре. Он, конечно, не влияет на суммарное изменение энергии всей реакции, а просто понижает энергетический барьер между исходными и конечными веществами.

Правда, одновременно с ускорением реакции гидрирования в равной мере ускоряется и обратная реакция дегидрирования, т.е. катализатор способствует более быстрому установлению равновесия. Поэтому в реакциях как гидрирования, так и дегидрирования применяют одни и те же катализаторы, а, используя различные условия реакции, изменяющие условия сорбции и десорбции исходных или конечных продуктов реакции, ее удается направить в нужную сторону.

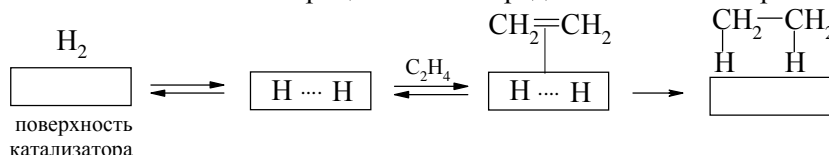
Катализатор, понижая энергию активации, направляет реакцию по другому механизму. Предполагают, что на поверхности катализатора происходит не только разрушение π -связи алкена, но и активация молекулы водорода.

Гидрирование алкенов можно проводить как гетерогенный или гомогенный каталитический процесс.

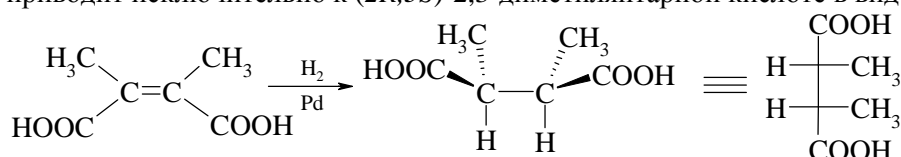


В качестве *гетерогенных катализаторов* гидрирования при комнатной температуре используют мелкодисперсную платину, *катализаторы Адамса*¹ – оксиды платины и палладия, которые при взаимодействии с водородом образуют насыщенные водородом платиновую чернь или палладий, а при температурах 150-300 °С – никель Ренея. Свежеприготовленные катализаторы для придания им структурной устойчивости наносят на носители, такие как активированный уголь, кизельгур, оксид алюминия.

Выдающийся вклад в изучение гидрирования органических соединений в присутствии металлов внес П. Сабатье. Схематически этот процесс можно представить таким образом:

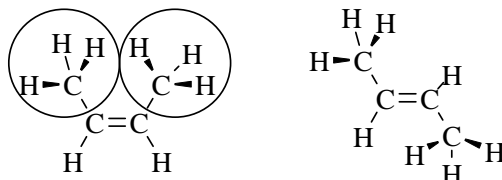


В этом случае на поверхности катализатора может происходить синхронное *цис*-присоединение водорода. Например, гидрирование (*Z*)-2,3-диметилбутендиовой (2,3-диметилмалеиновой) кислоты над палладием приводит исключительно к (*2R,3S*)-2,3-диметилянтарной кислоте в виде *мезо*-формы.

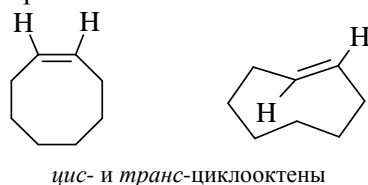


Поскольку для гидрирования необходима адсорбция молекул олефина на катализаторе по двойной связи, алкены гидрируются тем легче, чем меньше заместителей у двойной связи (*правило Лебедева*).

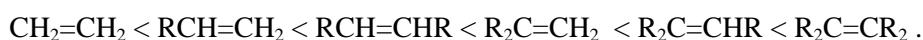
Теплоты гидрирования часто дают ценную информацию об *относительной неустойчивости* ненасыщенных соединений, например, *цис*-бутен-2 имеет теплоту гидрирования 120,1 кДж/моль, а его *транс*-изомер – 115,9 кДж/моль. Это означает, что запас потенциальной энергии в последнем изомере на 4,2 кДж/моль меньше. Другими словами, *транс*-изомер устойчивее *цис*-изомера, т.к. два объемных заместителя в этой молекуле расположены по разные стороны двойной связи. Поэтому как пространственные препятствия, так и ван-дер-ваальсовы силы отталкивания между соседними заместителями у *транс*-алкенов меньше.



Для циклоалкенов с малыми и обычными циклами (C_3 - C_7) реализуется только *цис*-конфигурация. Только начиная с циклооктена возможно существование стабильных соединений с *транс*-конфигурацией двойной связи. Для циклооктена *транс*-изомер на 38 кДж/моль менее устойчив по сравнению со своим *цис*-изомером.



По степени замещения при двойной связи и, соответственно, устойчивости и трудности гидрирования алкены образуют следующий ряд:



Эта закономерность подтверждается данными соответствующих теплот гидрирования (см. Таблицу 8.2).

¹ Адамс Р. (1889-1971) – американский химик-органик. Основные исследования связаны с химией биологически активных соединений.

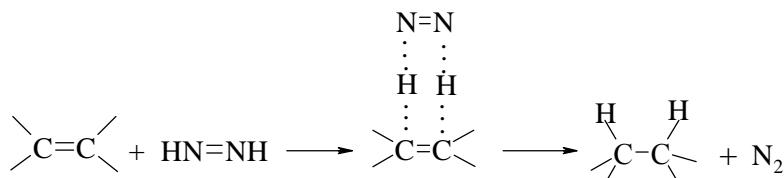
Таблица 8.2

Теплоты гидрирования некоторых алкенов

Соединение	H ₂ C=CH ₂ этилен	CH ₃ CH ₂ CH=CH ₂ бутен-1	CH ₃ CH=CHCH ₃ цис-бутен-2	CH ₃ CH=CHCH ₃ транс-бутен-2	(CH ₃) ₂ C=CHCH ₃ 2-метилбутен-2
<i>H</i> (кДж/моль)	137	126,7	120,1	115,9	112

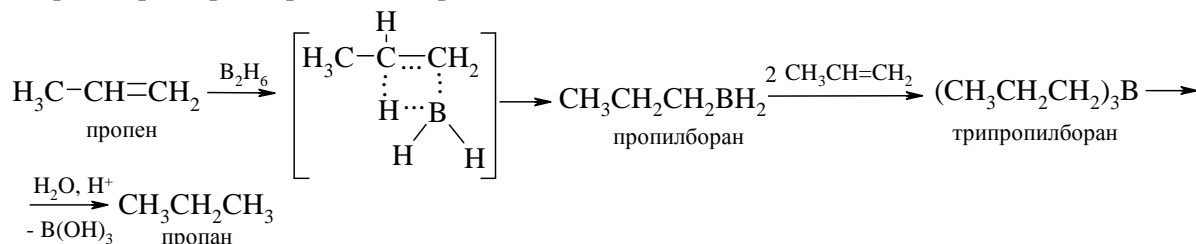
■ **Гомогенный катализ.** В последние годы в лаборатории все чаще применяют гомогенные катализаторы. Для этой цели используют комплексы хлоридов родия(II) и рутения(III) – *трис*-(трифенилфосфин)родийхлорид [(C₆H₅)₃P]₃RhCl, гидрохлорид *трис*-(трифенилфосфин)рутения [(C₆H₅)₃P]₃RuHCl и др. Более доступен родиевый комплекс (*катализатор Уилкинсона*¹). Восстановление при гомогенном катализе протекает при комнатной температуре и отличается высокой селективностью: можно избирательно гидрировать алкены в присутствии алкинов, что невозможно при гетерогенном катализе, в силу того, что алкины лучше по сравнению с олефинами сорбируются на гетерогенных катализаторах и, как следствие, гидрируются первыми. Кроме того, при гомогенном катализе не происходит изомеризация алкена, что нередко сопровождает гетерогенные реакции.

❖ **Восстановление диимидом.** Известное восстановление алкенов с помощью гидрирования диимидом реализуется через синхронное *цис*-присоединение водорода посредством шестицентрикового переходного состояния.

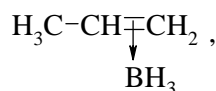


Сам диимид очень нестойкое соединение и его генерируют непосредственно в реакционной среде окислением гидразина солями меди(II).

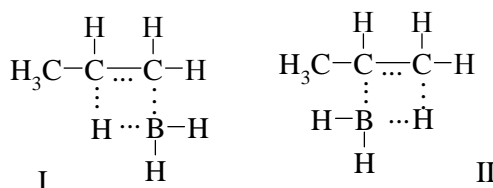
❖ **Восстановление дибораном.** Восстановление алкенов до алканов с помощью диборана протекает через тетракоординированное переходное состояние.



Благодаря наличию только секстета электронов на атоме бора, гидрид бора легко образует π -комплексы с алкенами:



превращаясь в четырехцентровое промежуточное соединение. Атом бора при этом присоединяется к более гидрированному углероду. Такому направлению способствуют пространственный и электронный факторы. Атом бора больше атома водорода и более вероятно его взаимодействие с наименее пространственно затрудненным атомом углерода двойной связи. Кроме того, бор является электрофилом. Образование связи B-C несколько опережает образование связи C-H. По существу это электрофильное присоединение.



Делокализация положительного заряда на вторичном углероде больше, чем на первичном, поэтому промежуточная структура (I) предпочтительнее. Связь C-B весьма лабильна, поэтому алкилбо-

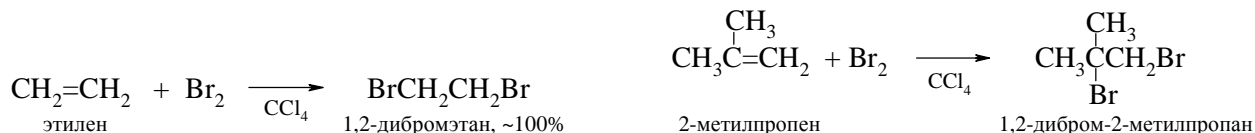
¹ Уилкинсон Дж. (р.1921) – английский химик. Исследования в области элементарной органической химии, в частности, фероцена и других сэндвичевых соединений. Предложил гомогенный катализатор реакций гидрирования. Нобелевская премия 1973 г.

раны легко подвергаются дальнейшим превращением.

8.5.2. Реакции галогенирования

Алкены легко реагируют с галогенами с образованием дигалогенпроизводных. Однако иод слишком малоактивен, а сами иодиды неустойчивы. С другой стороны фтор аналогично реакции с алканами взаимодействует с алкенами с разрушением молекулы. Поэтому обычно осуществляют хлорирование или бромирование алкенов. Так как хлор реагирует с алкенами на свету со взрывом и даже реакция с бромом сильно экзотермична, то эти реагенты обычно вводят в виде растворов.

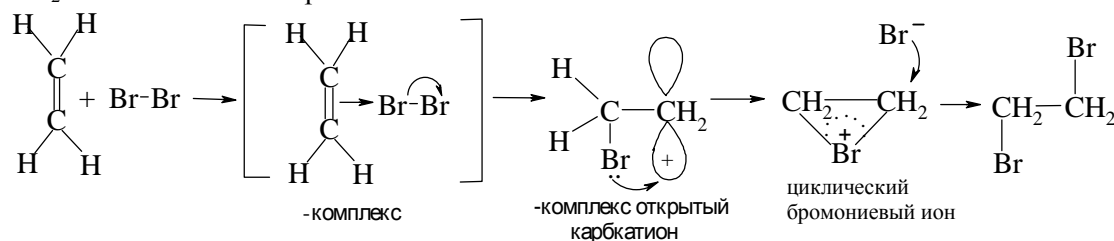
Реакция присоединения галогенов до сих пор является лучшим методом получения *вицинальных* дигалогенидов:



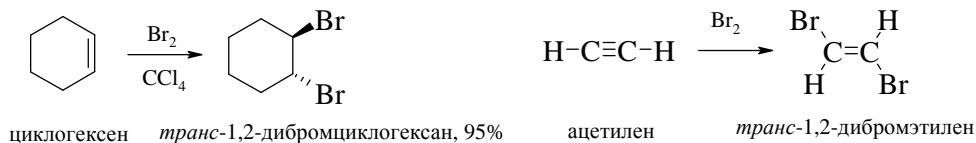
■ Присоединение брома обычно используется для *обнаружения* двойной углерод-углеродной связи. Раствор брома в четыреххлористом углероде окрашен в красный цвет, а дибромиды, так же как и алкены, бесцветны. Поэтому быстрое обесцвечивание раствора брома характерно для соединений, содержащих двойную углерод-углеродную связь.

В зависимости от условий проведения реакции присоединение галогенов может протекать по ионному или радикальному механизму.

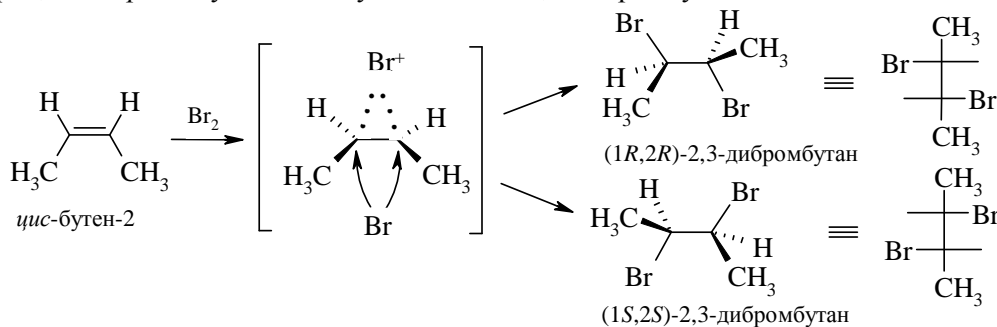
❖ **Электрофильное галогенирование (механизм A_E).** Поскольку π -электронное облако проявляет электронодонорные свойства, алкены преимущественно вступают в реакции электрофильного присоединения. Сначала под воздействием двойной связи алкена происходит поляризация связи $\text{Br}-\text{Br}$, в результате чего возникает π -комплекс, который быстро превращается в карбокатион (σ -комплекс) $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}_2^+$ или мостиковый бромониевый катион.

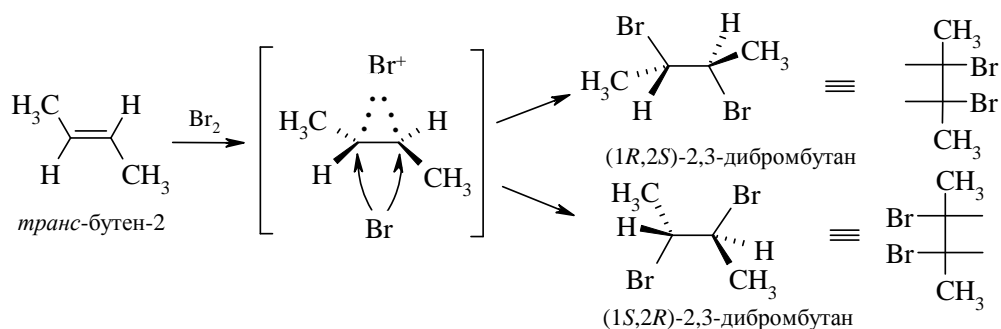


■ Образование циклического интермедиата позволяет объяснить *стереоселективность* присоединение аниона любого галогена с образованием продукта с *транс*-конфигурацией, что наблюдается в ряде случаев для молекул, лишенных способности к свободному вращению вокруг $\text{C}-\text{C}$ связи, например:

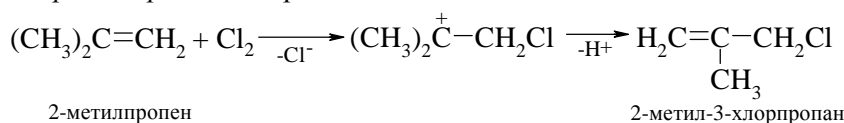


В случае карбокатиона такой стереоселективности не может быть. Циклический бромониевый ион более стабилен, чем открытый 2-бромэтилкатион, т.к. в циклическом бромониевом ионе все атомы имеют по октету электронов во внешнем электронном слое, в то время как углерод 2-бромэтилкатиона – лишь шесть электронов. Механизм *анти*-присоединения также подтверждается и на примерах реакции брома с линейными алкенами. В случае бромирования *цис*-бутена-2 образуется смесь энантиомеров, а из *транс*-бутена-2 получается *мезо*-2,3-дибромбутан.

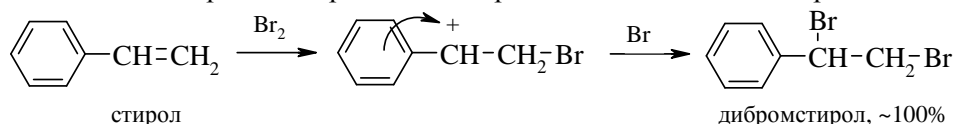




Циклические галогенониевые ионы считаются обычными промежуточными частицами при электрофильном присоединении брома к алкенам. Т.к. склонность хлора к образованию такого иона значительно меньше, то существуют примеры присоединения хлора и через образование открытого карбокатиона. В пользу существования последнего свидетельствуют реализующиеся в таких реакциях *перегруппировки* и *депротонирования* карбокатионов.

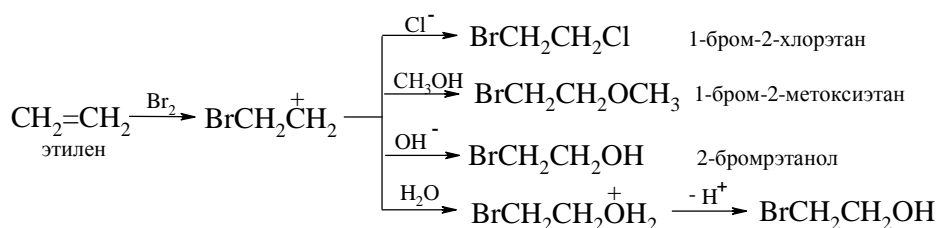


Присоединение галогенов, в частности брома, к *алкенааренам* также протекает через открытый карбокатион, т.к. он стабилизирован сопряжением с ароматической системой арена.



Как видно из изложенного выше, реакции галогенирования протекают в две стадии, из которых первая является лимитирующей. Двухстадийность процесса подтверждается фиксацией карбокатионов с помощью спектральных методов или образованием ионных соединений с суперкислотами.

В пользу двухстадийного механизма с образованием промежуточного карбокатиона свидетельствует тот факт, что при галогенировании в присутствии других нуклеофильных агентов (*смешанное присоединение*) последние тоже реагируют с промежуточным карбокатионом. Эксперимент подтверждает это предположение:



Увеличение *степени замещения* у двойной связи приводит к увеличению скорости реакции галогенирования (см. Таблицу 8.3), что связано как с увеличением электронной плотности на двойной связи за счет +I-эффектов алкильных групп, так и со стабилизацией положительно заряженных интермедиатов.

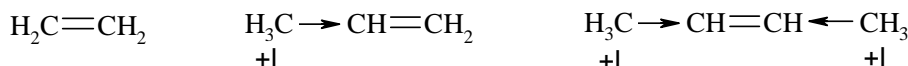
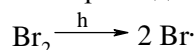


Таблица 8.3

Относительная реакционная способность алкенов по отношению к реакции бромирования (растворитель – метанол)

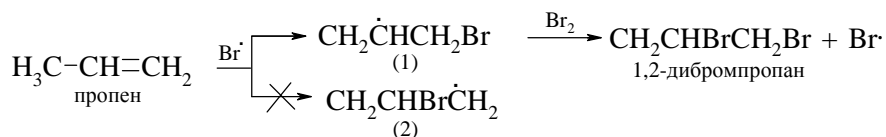
Соединение	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	<i>цис</i> - $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$
Относительная скорость реакции	1	10^3	10^5	10^7

❖ **Радикальное галогенирование.** При радикальном присоединении брома к алкенам (механизм A_R) на стадии инициирования молекула галогена распадается на атомы.



Далее свободные радикалы гомолитически разрывают π -связь, присоединяясь к одному из атомов

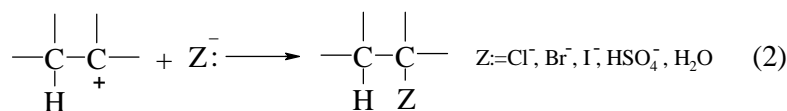
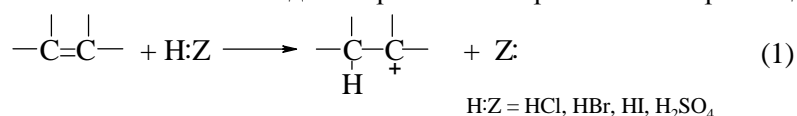
углерода двойной связи. Реакция преимущественно протекает через более стабильный радикал. Например, вторичный алкильный радикал (1) более устойчив, чем первичный радикал (2). Дальнейшее взаимодействие с молекулой галогена дает продукт присоединения и генерируется новый радикал.



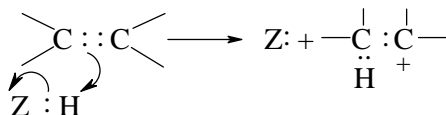
Активность галогенов в реакциях радикального присоединения к алканам снижается в ряду $\text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$. Особенно инертен в этих реакциях иод из-за низкой его активности в атомарном состоянии.

8.5.3. Механизмы реакции электрофильного присоединения

❖ **Механизм A_E .** Прежде чем познакомиться с другими реакциями присоединения к алкенам, следует рассмотреть механизм, который реализуется в большинстве таких реакций. Полагают, что присоединение кислого реагента HZ включает стадию образования карбкатиона и происходит в две стадии.

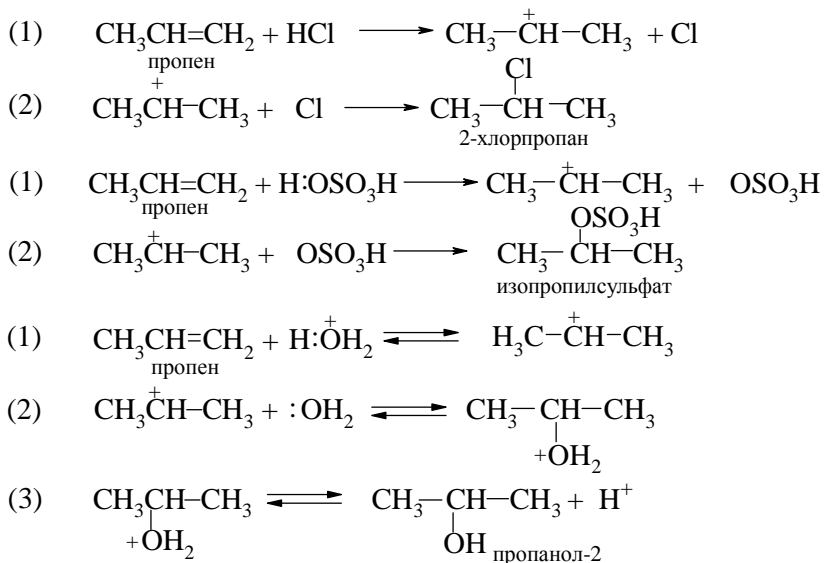


Стадия (1) заключается в переносе протона к алкену с образованием карбкатиона; это переход протона от одного основания к другому:



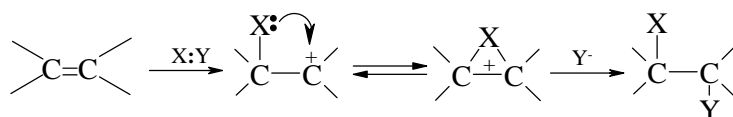
Эта стадия протекает медленно и ее скорость в значительной степени или полностью определяет общую скорость присоединения. Т. к. протон – типичный электрофильный реагент, то и реакцию называют *электрофильным присоединением*. Соответственно механизм реакции обозначают как A_E или Ad_E (A – от англ. *addition* – присоединение, E – электрофил).

Далее карбкатион может присоединять отрицательный ион с образованием галогенида, гидросульфата, спирта и т. п. При этом электронодефицитный атом углерода получает пару электронов. Вторая стадия в большинстве случаев – это ионная реакция, она протекает практически мгновенно.



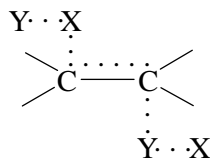
❖ **Другие механизмы реакций присоединения.** Для присоединения биполярных молекул X^+Y^- возможно протекания реакции через циклический катион.

Утверждение, что та или иная реакция является электрофильной или нуклеофильной, всегда относится к реагенту, т.е. к веществу, более простому по своей структуре.



У ранее рассмотренных процессов присоединения молекул типа HZ такой механизм не может реализоваться, так как атом водорода не имеет свободной электронной пары, за счет которой происходит циклизация.

▪ Третий возможный механизм присоединения A_E3 , включает согласованное взаимодействие алкена и двух молекул реагента. Реакция протекает через шестицентровое переходное состояние.



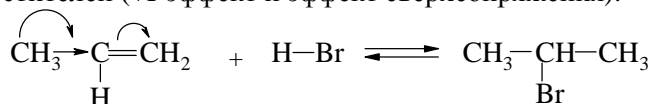
8.5.4. Направление присоединения галогеноводородов к алкенам

❖ **Правило Марковникова.** Взаимодействие алкенов с галогеноводородами зависит от строения ненасыщенного углеводорода и силы кислоты. Реакционная способность уменьшается в ряду: $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl} > \text{HF}$.

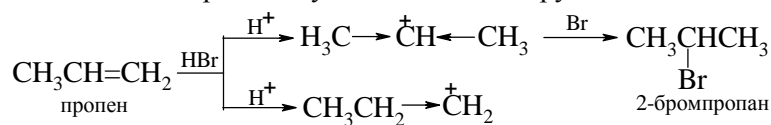
В случае несимметричных алкенов присоединение галогеноводородов протекает согласно *правилу Марковникова*¹ (1869 г.).

➤ **Правило Марковникова** – в реакциях присоединения к алкенам атом водорода присоединяется к наиболее гидрированному атому углерода двойной связи.

Правило Марковникова может быть объяснено поляризацией алкена под действием электронодонорных эффектов заместителей (+I-эффект и эффект сверхсопряжения).



Ниже приводится двухстадийный механизм присоединения бромоводорода к алкенам также объясняющий правило Марковникова. Из двух промежуточных карбокатионов более устойчивым является вторичный, т.к. он стабилизирован двумя алкильными группами, обладающими +I-эффектом.



Реакция преимущественно протекает через более устойчивое переходное состояние (см. Рис. 8.4), для которого, соответственно, энергия активации (E_{a2}) будет меньшей.

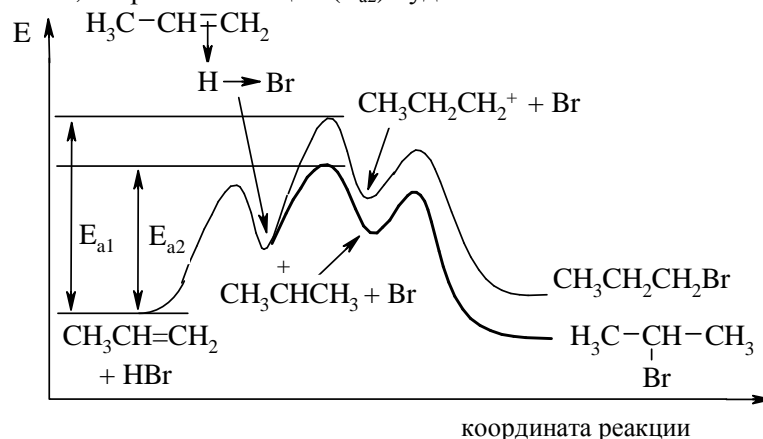
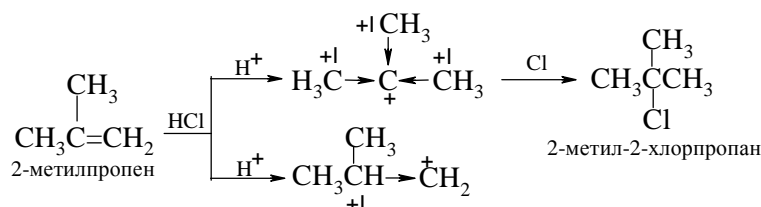


Рис. 8.4. Энергетическая диаграмма реакции гидрохлорирования пропена

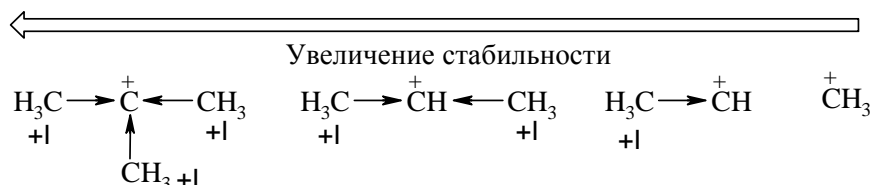
➤ **Современная трактовка правила Марковникова** – электрофильное присоединение к двойной углерод-углеродной связи протекает через стадию образования наиболее устойчивого карбокатиона.

¹ Марковников В. (1837-1904) – русский химик-органик. Исследования в области теоретической органической химии, органического синтеза и нефтехимии.

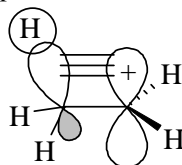
Например:



• **Устойчивость карбокатионов.** Карбокатион представляет собой плоскую структуру с sp^2 -гибридным электронодефицитным атомом углерода. Вакантная p -орбиталь перпендикулярна плоскости молекулы. Алкильные заместители, обладающие положительным индуктивным эффектом, компенсируют положительный заряд на атоме углерода и тем самым увеличивают устойчивость карбокатиона. Наиболее устойчивы третичные алкильные карбокатионы, наименьшая стабильность у метильного карбокатиона.

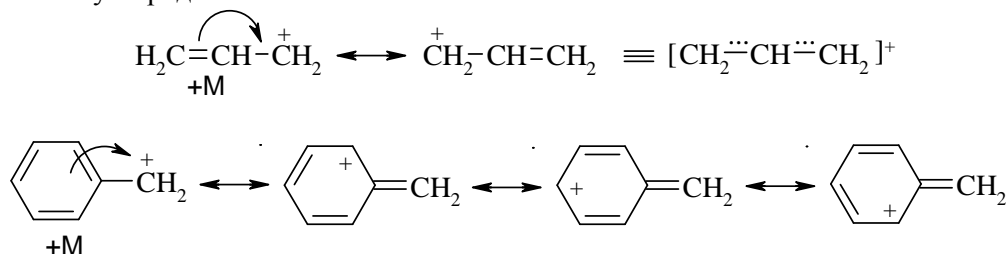


Наряду с индуктивным эффектом для объяснения стабилизации карбокатиона используют эффект гиперконъюгации – сопряжение электронных облаков σ -связей C-H с вакантной орбиталью.



стабилизация карбокатиона посредством гиперконъюгации

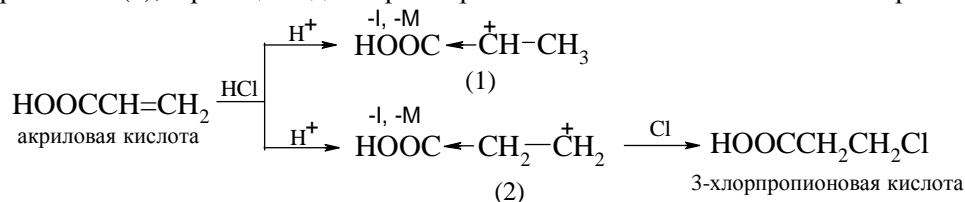
Еще большей устойчивостью, чем алкильные третичные карбокатионы, обладают карбокатионы, стабилизированные находящимися рядом π -электронными системами, например аллильный или бензильный карбокатион. В результате сопряжения положительный заряд в таких карбокатионах делокализуется по системе углеродных атомов.



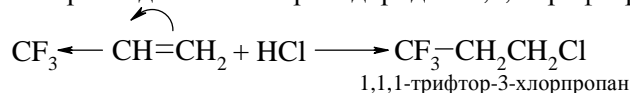
Легкость образования карбокатионов изменяется в том же порядке, что и их устойчивость: третичный > вторичный > первичный, что позволяет расположить алкены по реакционной способности в отношении к реакциям присоединения кислых реагентов типа HZ в следующем порядке: $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2 > \text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3 > \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 > \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 > \text{CH}_2=\text{CH}_2 > \text{CH}_2=\text{CHCl}$.

• **Присоединение к алкенам, содержащим электроноакцепторную группу.** Современное толкование правила Марковникова объясняет структуру продукта присоединения хлороводорода по двойной углерод-углеродной связи, рядом с которой находится электроноакцепторная группа. Классическое правило в данном случае не работает.

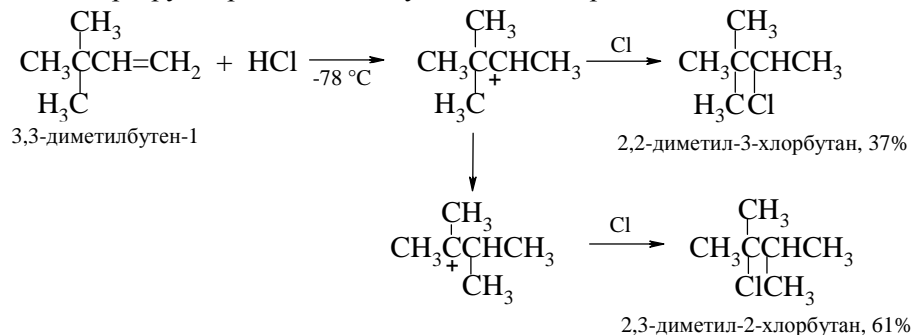
Например, в приведенной ниже реакции присоединения протекает против классического правила Марковникова. Вторичный карбокатион (1) менее стабилен по сравнению с первичным карбокатионом (2), т.к. в первом случае действуют сильные $-I$ и $-M$ -эффекты карбоксильной группы, которые дестабилизируют карбокатион (1), и реакция идет через образование наиболее стабильного карбокатиона (2).



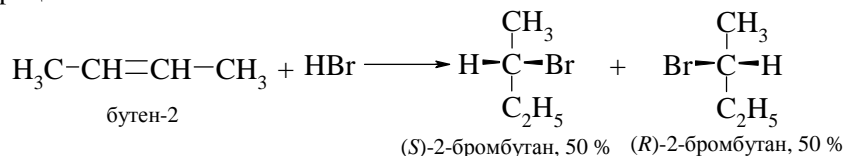
Аналогично происходит и присоединение хлороводорода к 3,3,3-трифторпропену.



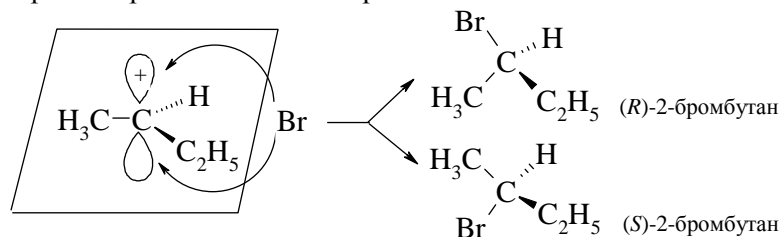
Поскольку реакции электрофильного присоединения идут через стадию образования карбокатионов, то в некоторых случаях возможны *перегруппировки*, которые характерны для этих частиц. Обычно происходит перегруппировка в более устойчивый карбокатион.



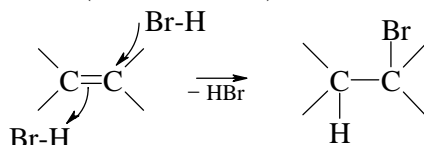
Если при присоединении галогеноводорода к алкену возникает *хиральный центр*, то происходит образование рацемической смеси в эквимольном соотношении.



Такой результат объясняется образованием карбокатиона, в котором прохиральный атом углерода находится в sp^2 -гибридном состоянии, а сам интермедиат имеет плоскую структуру. Поэтому атака карбокатиона анионом равновероятна с обеих сторон.



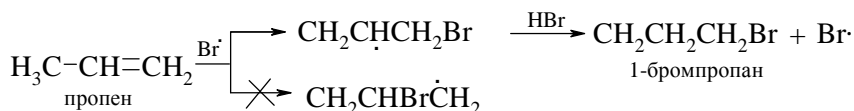
Современные исследования показывают, что во многих случаях присоединение протекает не через карбокатион, а образуется интермедиат, несущий частичный положительный заряд на наиболее замещенном атоме углерода, где он максимально концентрируется. А сама реакция протекает как *тримолекулярное анти-присоединение* (механизм А_Е3).



❖ **Перекисный эффект Караша.** Следует отметить, что правило Марковникова соблюдается только при ионном присоединении галогеноводородов и полном отсутствии кислорода и других окислителей в исходных реагентах и растворителе. При радикальном присоединении бромоводорода наблюдается обратное по направленности присоединение. Первым эту реакцию изучил М. Караш¹, который отметил ключевую роль в изменении направления реакции следовых количеств пероксидов, присутствующих во многих растворителях и исходных алкенах. Отсюда и пошло название – *перекисный эффект Караша*.

Причина изменения механизма реакции заключается в действии пероксидов (на схеме для простоты показан пероксид водорода) на бромоводород с образованием свободных радикалов брома. Далее процесс протекает через более устойчивый вторичный алкильный радикал. В ходе реакции постоянно генерируются свободные радикалы, поэтому для иницирования реакции по механизму А_Р достаточно следов пероксидов.

¹ Караш М. (1895-1957) – американский химик-органик. Основная область исследований – химия свободных радикалов.

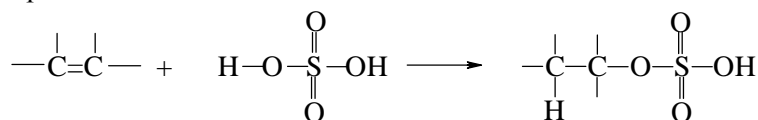


При низких температурах (-80 °C) радикальная реакция бромоводорода с алкенами протекает через циклический радикал и идет как *анти*-присоединение.

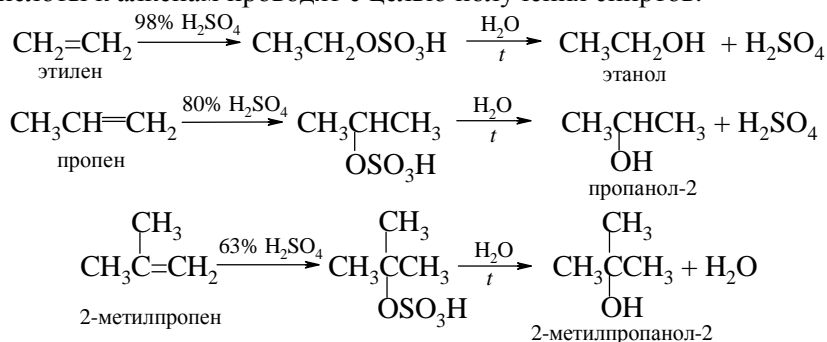
Перекисный эффект присущ только для бромоводорода. Ни хлороводород, ни иодоводород не способны к такому присоединению. В случае HCl процесс не реализуется из-за прочности связи хлор-водород, в которой электронная плотность сильно смещена к атому хлора. Для этого соединения протекает гетеролитическое, а не гомолитическое расщепление. В случае HI свободный радикал иода легко генерируется, но процесс не протекает из-за высокой энергии активации присоединения атомарного иода к двойной связи.

8.5.5. Другие реакции присоединения алкенам

❖ **Присоединение серной кислоты (сульфатирование).** Алкены реагируют на холоду с концентрированной серной кислотой с образованием кислых алкилсульфатов общей формулы R-OSO₃H. Эти вещества образуются в результате присоединения протона к одному из атомов углерода, связанного двойной связью, и гидросульфат-иона – к другому. Важно отметить, что углерод образует связь с кислородом, а не с серой.

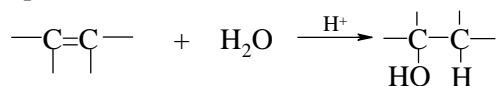


Если раствор кислого алкилсульфата в серной кислоте разбавить водой и нагреть, то образуется спирт, имеющий ту же алкильную группу что и исходный кислый алкилсульфат. Кислые алкилсульфаты разлагаются водой с образованием спирта и серной кислоты, т.е. происходит гидролиз. Присоединение серной кислоты к алкенам проводят с целью получения спиртов.

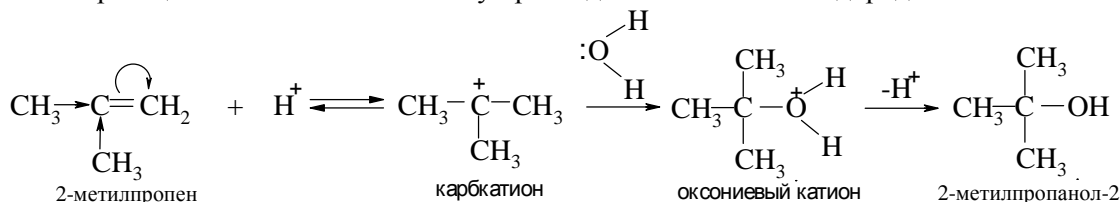


Это хороший промышленный метод синтеза спиртов, поскольку алкены сравнительно легко получаются при крекинге нефти. Присоединение серной кислоты протекает по правилу Марковникова, и поэтому первичные спирты, кроме этилового, нельзя получить этим методом. Свойства алкенов растворяться в серной кислоте используются и для очистки их от алканов и галогеналканов, которые в последней нерастворимы.

❖ **Присоединение воды (гидратация).** Реакция гидратации алкенов протекает в присутствии минеральных кислот, чаще всего серной.



Механизм реакции аналогичен механизму присоединения галогеноводородов.



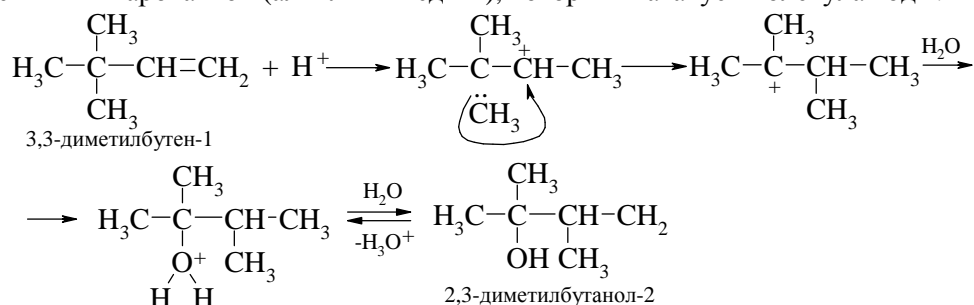
Лимитирующей стадией реакции является образование карбокатиона. Эта стадия обратима, как и

весь процесс гидратации. Важно, что взаимодействие карбокатиона с водой при ее избытке идет быстрее, чем обратная реакция регенерации алкена. Наряду с реакцией карбокатиона с водой протекает его конкурирующая реакция с анионом серной кислоты.



Образовавшийся этилсульфат при нагревании гидролизует до этилового спирта.

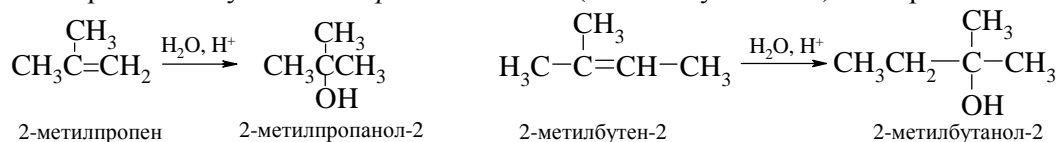
При гидратации несимметричных алкенов реакция протекает по правилу Марковникова, а гидратация разветвленных алкенов часто сопровождается перегруппировкой. Так, например, из 2,2-диметилбутена-1 при гидратации образуется главным образом 2,3-диметилбутанол-2. Первоначально возникающий при протонировании алкена вторичный карбокатион перегруппировывается в более стабильный третичный карбокатион (алкильный сдвиг), который и атакует молекула воды.



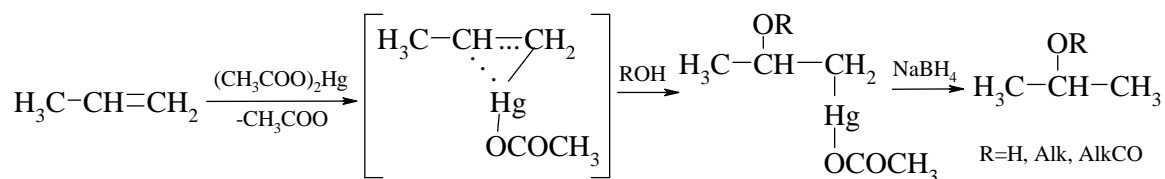
В последние годы разработан более эффективный *промышленный метод* гидратации в присутствии менее агрессивной (и менее нуклеофильной) фосфорной кислоты в смеси с вольфрамовой кислотой, нанесенной на силикагель (давление 100 атм. и температура 300-350 °C). В этом случае образующийся карбокатион реагирует только с водой с образованием спирта.

Реакцию гидратации можно также осуществить и в газовой фазе (повышенная температура и давление). В качестве катализаторов применяют оксид алюминия, хлорид цинка и др.

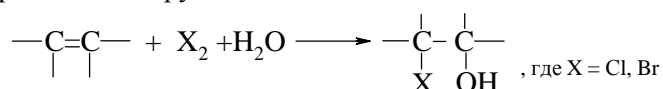
Поскольку такое присоединение происходит по правилу Марковникова, то получаются те же спирты, что и в предыдущей реакции. Такая непосредственная гидратация – наиболее простой и дешевый из двух способов. Гидратация широко используется в промышленности для синтеза *трет*-бутилового спирта из изобутилена и *трет*-амилового (2-метилбутанола-2) – из триметилэтилена.



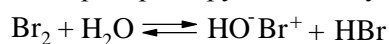
❖ **Присоединение ацетата ртути (оксимеркурирование).** Обработка алкенов ацетатом ртути в воде, спиртах или карбоновых кислотах с последующим восстановлением боргидридом натрия приводит соответственно к спиртам, простым и сложным эфирам. Более подробно метод рассмотрен в главе 13 «Спирты».

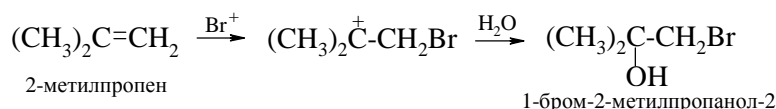


❖ **Получение галогенгидридов (гипогалогенирование).** Галогенгидриды – соединения с вицинальным расположением гидроксильной группы и атома галогена.

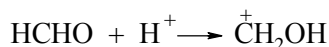


Этилен реагирует с бромом в присутствии воды с образованием этиленбромгидрина. Аналогично реагируют и другие алкены. Первоначально под действием катиона брома происходит образование промежуточного карбокатиона, который реагирует с молекулой воды.

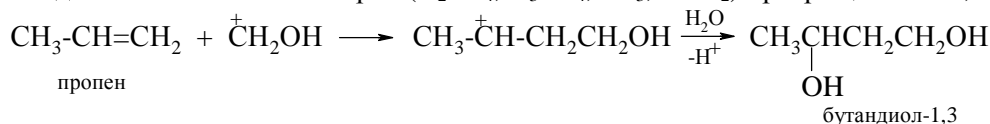




❖ **Реакция Принса**¹. Алкены присоединяют формальдегид в кислой среде по следующему механизму. Первоначально формальдегид подвергается протонизации.

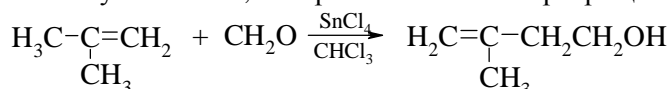


Образовавшийся катион атакует олефин по двойной связи, образуя новый карбокатион, который в присутствии воды и кислых катализаторов (H_2SO_4 , H_3PO_4 , BF_3 , ZnCl_2) превращается в 1,3-диол.

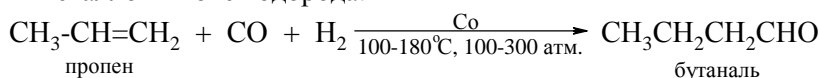


Важность этой реакции заключается в том, что такой диол легко превращается в бутадиен-1,3 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$.

В другом случае в безводной среде из 2-метилпропена при температуре около 200 °С образуется неперелый спирт – 3-метилбутен-3-ол-1, который может быть превращен в изопрен.

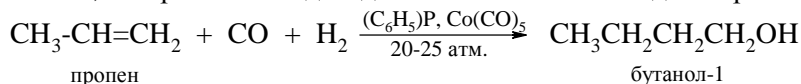


❖ **Реакция гидроформилирования алкенов (реакция Реппе)**². Одним из наиболее эффективных методов введения в олефины карбонильной группы является синтез альдегидов в присутствии комплексов переходных металлов в токе водорода.

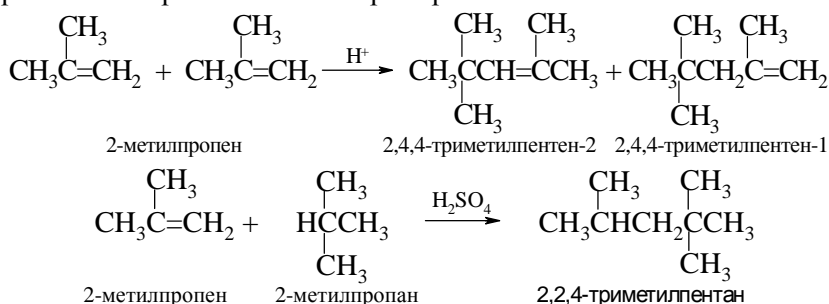


Считают, что катализатором служит образующийся в этих условиях тетракарбонилкобальт водорода $\text{H}[\text{Co}(\text{CO})_4]$. На сегодня это один из наиболее эффективных промышленных методов получения альдегидов.

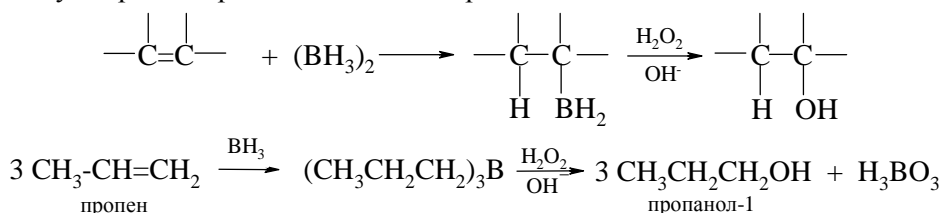
Замена катализатора на комплекс пентакарбонилкобальтата с трифенилфосфином позволяет на порядок снизить давление, но при этом альдегиды восстанавливаются до спиртов.



❖ **Димеризация и алкилирование.** В главе 7 «Алканы» обсуждались реакции димеризации алкенов и конденсации алкенов с алканами, протекающие в присутствии кислотных катализаторов. Реакции идут через образование карбокатионов. Например:

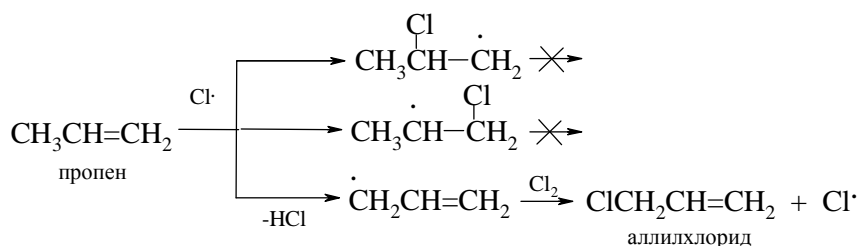


❖ **Гидроборирование-окисление.** Один из наиболее эффективных методов получения спиртов. Более подробно будет рассмотрен в главе 13 «Спирты».



¹ Принс Г. (1899-1958) – нидерландский химик-органик. Открыл реакции присоединения формальдегида к алкенам и галогеновым или тетрагалогенметанам к полигалогеноолефинам, названные его именем.

² Реппе В. (1892-1969) – немецкий химик. Основные работы посвящены химии ацетилена. Открыл ряд реакций, носящих его имя.



- **Аллильный радикал.** Стабильность промежуточного аллильного радикала $\text{CH}_2=\text{CH}-\dot{\text{C}}\text{H}_2$ объясняется p , π -сопряжением электронов двойной связи с p -орбиталью неспаренного электрона, что приводит к делокализации электронной плотности и выравниванию связей.



Подтверждением высокой стабильности аллильного радикала может служить уменьшение энергии разрыва связи С-Н в аллильном положении по сравнению со связью С-Н в насыщенном углеводороде – 364 и 402 кДж/моль соответственно.

При рассмотрении структуры аллильного радикала методом МО видно, что первая связывающая орбиталь ψ_1 охватывает все три атома углерода. Вторая МО (ψ_2) – несвязывающая, имеет одну узловую плоскость и демонстрирует делокализацию свободного электрона по концевым атомам углерода. Третья разрыхляющая МО (ψ_3) имеет две узловые плоскости.

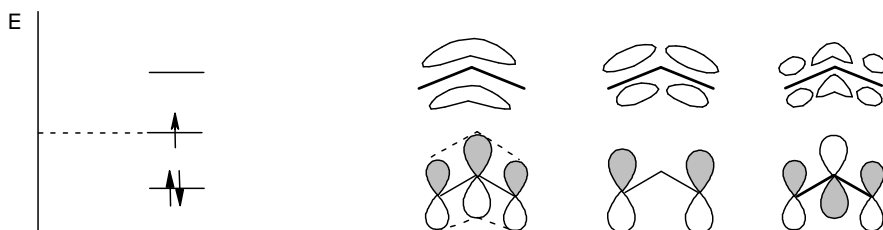
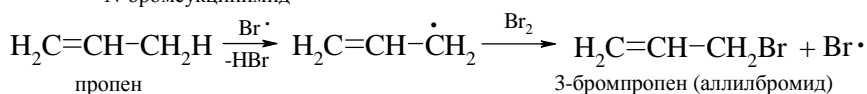
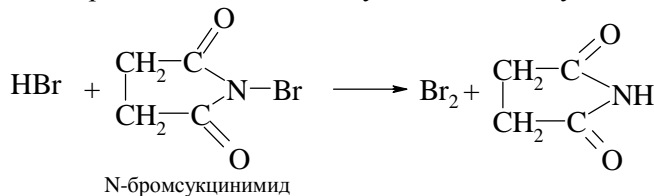
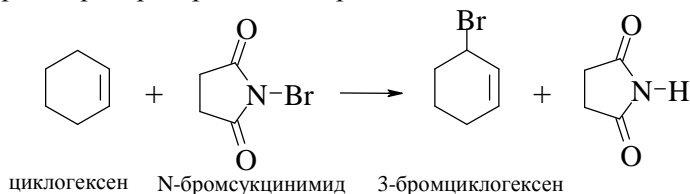


Рис. 8.5. Энергетические уровни и очертания АО и МО аллильного радикала

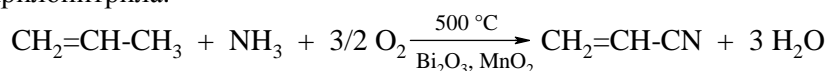
- Бромирование в аллильное положение можно провести в мягких условиях под действием *N*-бромсукцинимид, который создает постоянную, но небольшую концентрацию брома.



Низкая концентрация брома исключает реакцию электрофильного присоединения галогена по двойной связи алкена. Примененный впервые в 1942 г. К. Циглером этот вариант радикального бромирования получил широкое распространение в органическом синтезе.

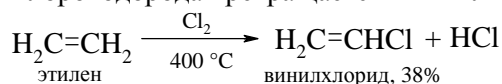


- ❖ **Окислительный аммонолиз (аммоксидирование).** Сравнительная легкость образования аллильного радикала используется в промышленности при окислительном аммонолизе пропилена с целью получения акрилонитрила.



- ❖ **Высокотемпературное хлорирование этилена.** Замещение водорода на хлор в этилене при кратковременном (~2 сек) нагреве реакционной смеси до высокой температуры приобрело важное

промышленное значение. Вполне возможно, что сначала в реакции образуется 1,2-дихлорэтан, который в результате элиминирования хлороводорода превращается в винилхлорид.



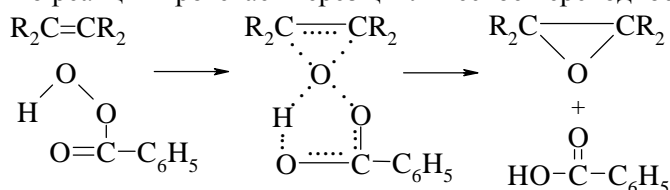
8.5.7. Реакции окисления

В отличие от алканов алкены легко окисляются прежде всего по двойной связи. Глубина окисления зависит от типа окислителя и условий проведения реакции.

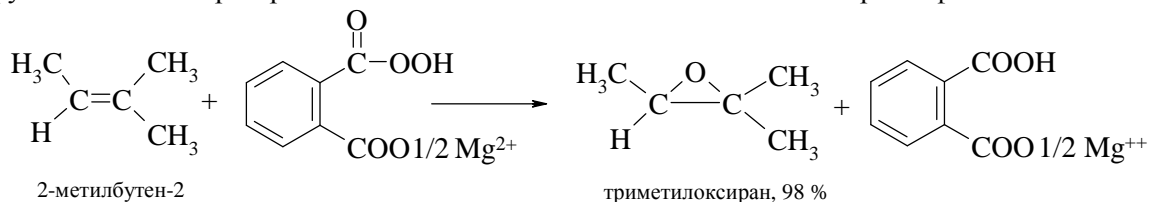
❖ **Окисление до эпоксидов.** Окисление алкенов 25% пероксидом водорода в уксусной кислоте дает эпоксиды (эпокси-). Реакция идет через образование надуксусной кислоты.



Н. Прилежаевым¹ показано, что для получения эпоксидов можно использовать готовые надкислоты. Предполагается, что реакция протекает через циклическое переходное состояние.

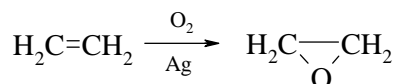


Ранее для эпексидирования алкенов в основном использовали *м*-хлорпероксибензойную кислоту, которую сейчас в лабораторных синтезах заменила магниевая соль монопероксифталевой кислоты.

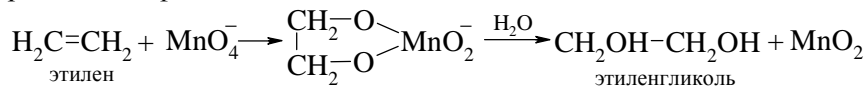


■ Олефины можно окислять до эпоксидов *также* с помощью полимерного материала – *смолы*, содержащей карбоксильные группы и обработанной пероксидом водорода. Прореагировавшая смола легко регенерируется.

■ В промышленности *этиленоксид* (оксиран) получается окислением этилена воздухом в присутствии серебряного катализатора.



❖ **Окисление до гликолей.** Холодный разбавленный раствор перманганата калия (*реакция Вагнера*², 1888 г.) превращает олефины в гликоли.

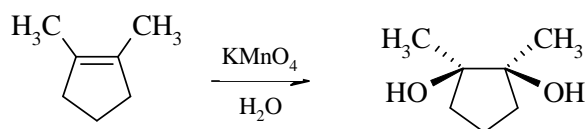


Реакция Вагнера имеет в настоящее время незначительное синтетическое значение из-за ее неспецифичности. Однако она может использоваться как *качественная проба* на двойную связь (обесцвечивание перманганата).

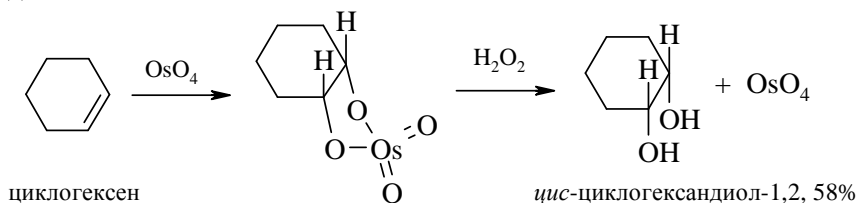
Изучение механизма окисления алкенов с применением перманганата калия, меченного изотопом ¹⁸O, показало, что источником обоих атомов кислорода в гликоле является перманганат-анион. Реакции носят стереоселективный характер и представляют собой *цис*-присоединение гидроксильных групп по двойной связи.

¹ Прилежаев Н. (1877-1944) – русский, советский химик-органик. Основные работы посвящены кислородсодержащим соединениям.

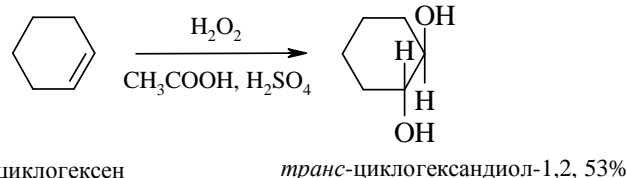
² Вагнер Е. (1849-1903) – русский химик-органик. Исследования в области органического синтеза и химии терпенов.

1,2-диметилциклопентен *цис*-1,2-диметилциклопентандиол-1,2, 45%

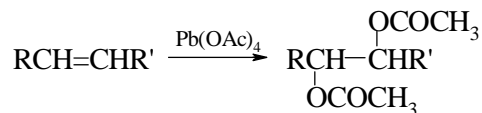
В настоящее время для гидроксилирования алкенов чаще применяют оксид осмия(VIII) (*реакция Криге*, 1936 г.). Преимущество перед реакцией Вагнера состоит в возможности в качестве растворителей использовать органические соединения – эфир, бензол, хлороформ. Реакция ускоряется пиридином. Так же как и в предыдущем случае образуются *цис*-вицинальные гликоли. В этой реакции требуется эквимольное количество довольно дорогого реагента. Поэтому вместо реакции Криге используют *реакцию Майласа*, где требуются каталитические количества оксида осмия совместно с пероксидом водорода.

циклогексен *цис*-циклогександиол-1,2, 58%

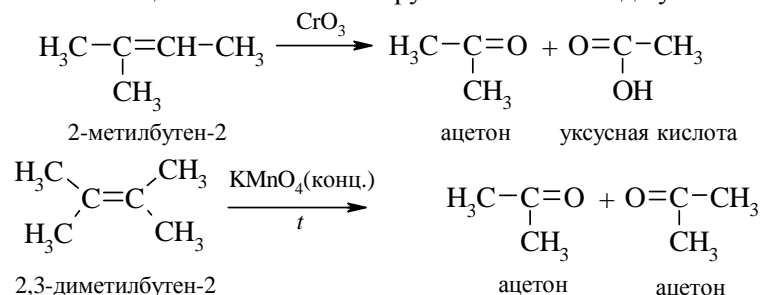
анти-1,2-Гидроксилирование алкенов осуществляют действием 30% пероксида водорода в уксусной кислоте в присутствии каталитических количеств серной кислоты.

циклогексен *транс*-циклогександиол-1,2, 53%

В органическом синтезе все чаще применяют окисление олефинов в неводной среде *тетраацетатом свинца*, которое приводит к диацетильным производным гликолей. Последние можно дезацетилировать до диолов.

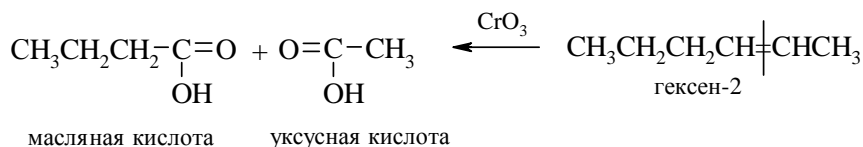


❖ **Окисление жесткими окислителями.** При действии концентрированных растворов сильных окислителей (KMnO_4 , HNO_3 , CrO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) молекула алкена расщепляется по месту двойной связи, образуя кислоты и кетоны. Концевая метиленовая группа окисляется до углекислого газа.

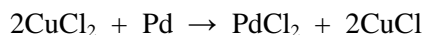


В синтетических целях реакция используется редко из-за низких выходов целевых продуктов. Однако этот недостаток может быть устранен, если реакцию окисления перманганатом калия проводить в бензоле в присутствии краун-эфира или добавляя оксид рутения(IV). Существуют реагенты, позволяющие остановить окисление альдегидов до кислот, например хромилхлорид CrO_2Cl_2 .

Данные реакции до появления спектральных методов использовались для установления строения алкенов. Анализируя структуру продуктов окисления можно установить как число углеродных атомов в олефине, так и место расположения двойной связи, а также степень ее замещения, например:



Хлорид меди(II) играет роль окислителя палладия.



Образующийся хлорид меди(I) вновь окисляется кислородом до хлорида меди(II). В настоящее время она является основным источником получения ацетальдегида в промышленности.

В заключение следует отметить, что важные для алкенов реакции полимеризации детально рассматриваются в главе "Диеновые углеводороды".

8.6. ВАЖНЕЙШИЕ АЛКЕНЫ

Наиболее широкое применение нашли первые представители гомологического ряда алкенов – этилен и пропен (пропилен). Промышленное применение этих соединений представлено далее на схемах.

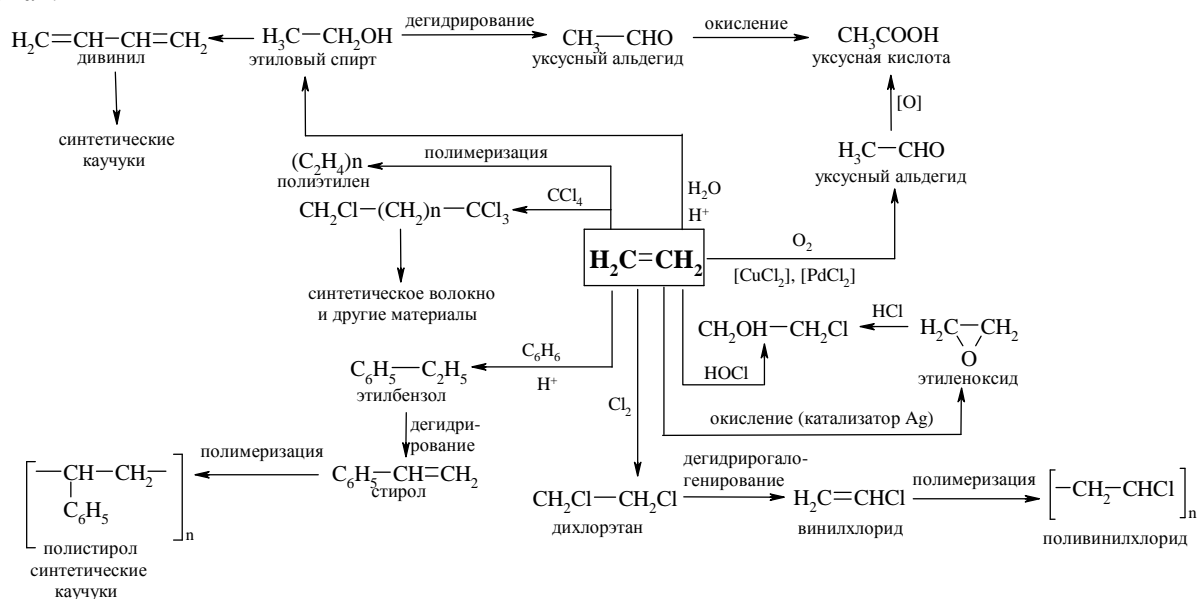


Рис. 8.6. Схема промышленного использования этилена

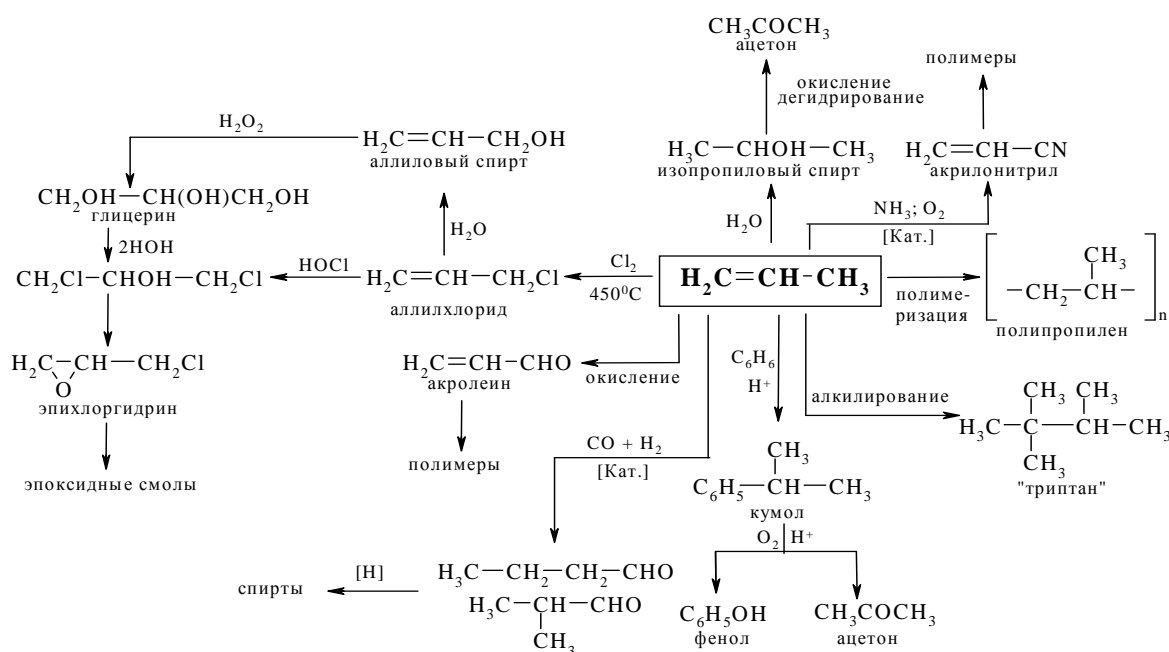


Рис. 8.7. Схема промышленного использования пропилена

Глава 9

АЛКИНЫ

Значение химии ацетилена быстро возрастает из-за дешевизны получения алкинов с помощью крекинга нефти, что делает алкины привлекательными в качестве сырья для превращения во множество интересных и широко применяемых продуктов.

Общая формула алкинов C_nH_{2n-2} . Как видно из формулы, они содержат меньше водорода, чем алкены, и проявляют еще большую степень ненасыщенности. Несмотря на одинаковую общую формулу с диенами, алкины и диены имеют различные функциональные группы и, следовательно, обладают различными свойствами. По этой причине они рассматриваются отдельно.

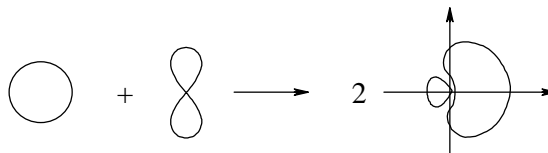
9.1. СТРОЕНИЕ И НОМЕНКЛАТУРА АЛКИНОВ

9.1.1. Строение ацетилена

Простейший представитель ряда алкинов – ацетилен C_2H_2 . Тот же подход, что ранее был использован при описании молекулы этилена, приводит к структуре, в которой атомы углерода имеют три общие электронные пары, т.е. связаны *тройной связью*. Тройная углерод-углеродная связь является отличительной особенностью строения алкинов и, по существу, является их функциональной группой.



Квантово-механический подход дал следующее представление о тройной углерод-углеродной связи. Для образования связей с двумя другими атомами углерод использует две эквивалентные *sp*-гибридные орбитали, образованные из одной *s*- и одной *p*-орбиталей. Эти *sp*-орбитали расположены на прямой линии, проходящей через ядра атомов углерода. Угол между двумя орбиталями составляет, таким образом, 180° . При таком линейном расположении гибридные орбитали максимально удалены друг от друга.



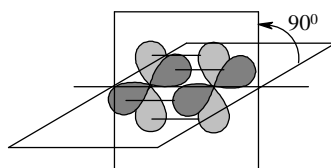
sp-гибридизация

Если расположить два атома углерода и два атома водорода ацетилена так, чтобы орбитали максимально перекрывались, то получается следующая структура:



Ацетилен – линейная молекула, в которой все четыре атома расположены на одной прямой. Связи углерод–водород и углерод–углерод обладают симметрией относительно линии, соединяющей ядра и, следовательно, являются σ -связями.

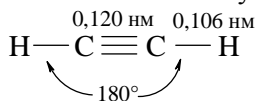
Негибридизированные $2p_z$ и $2p_y$ -орбитали каждого из углеродных атомов взаимно перпендикулярны и перпендикулярны оси гибридных орбиталей. Их боковое (*латеральное*) перекрывание образует две π -связи. Если одно облако π -связи изобразить над и под линией, соединяющей ядра, то другое облако π -связи будет находиться спереди и сзади этой линии. Однако между облаками связей существует перекрывание, так что две связи сливаются, образуя одно цилиндрическое π -электронное облако вокруг линии, соединяющей ядра.



Таким образом, «тройная» связь построена из прочной σ -связи и двух менее прочных π -связей; ее энергия составляет ~ 815 кДж/моль. Она прочнее, чем двойная углерод-углеродная связь в этилене (~ 610 кДж/моль) или простая углерод-углеродная связь в этане (~ 350 кДж/моль), и, следовательно,

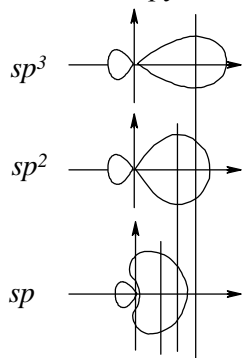
короче, чем любая из них. Следует отметить, что энергия тройной связи в алкинах не является аддитивной величиной трех одинарных σ -связей ($350 \cdot 3 = 1050$ кДж/моль) или одной σ - и двух π -связей ($350 + 2 \cdot 260 = 870$ кДж/моль).

Квантово-механическое представление о строении ацетилена подтверждается экспериментально. Методами дифракции электронов, дифракции рентгеновских лучей, а также спектральными методами было показано, что ацетилен представляет собой линейную молекулу.



Длина углерод-углеродной связи в ацетилене составляет 0,120 нм по сравнению с 0,134 нм в этилене и 0,154 нм в этане. Строение тройной связи, как и двойной, подтверждается (хотя и путем получения отрицательных результатов) данными о числе изомеров. Как видно из моделей, линейное расположение связей делает невозможной геометрическую изомерию. Действительно, геометрические изомеры, обусловленные наличием тройной связи, неизвестны.

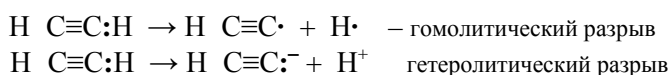
Длина связи C–H в ацетилене составляет 0,106 нм, т.е. меньше, чем в этилене (0,109 нм). Вследствие большего s -характера sp -орбитали, чем sp^2 -орбитали, sp -гибридизированный углерод образует более короткие связи, чем sp^2 -гибридизированный. Длина связи C–H находится в соответствии с величинами ковалентных радиусов. Они составляют для углерода со связью sp – 0,060, sp^2 – 0,067 и sp^3 – 0,072 нм. С другой стороны и π -МО ацетилена более компактны, чем у этилена. Это должно несколько затруднять электрофильные реакции присоединения.



Другим активным центром в молекуле ацетилена является атом водорода у тройной связи, который проявляет кислые свойства и способен участвовать в реакциях замещения. Кислые свойства водорода у тройной связи объясняются тем, что при переходе от этана и этилена к ацетилену меняется тип гибридизации и соответственно σ -связь C–H образуется перекрыванием орбиталей sp^3 - s , sp^2 - s и sp - s . В этом ряду в гибридных орбиталях углерода увеличивается вклад s -орбитали, максимум электронной плотности которой находится ближе к центру атома углерода. Поэтому и в C–H связи ацетилена максимум электронной плотности смещен к атому углерода $\text{HC} \equiv \text{C} - \text{H}^+$. Иначе говоря, связь C–H поляризована, атом водорода имеет частичный положительный заряд и способен отрываться. Однако ацетилен очень слабая кислота,

значительно слабее, чем вода ($\text{pK}_a = 25$ и $15,7$ соответственно).

Энергия диссоциации связи C–H в алкинах составляет ~ 505 кДж/моль, что больше, чем в алкенах (443 кДж/моль). В данном случае sp -гибридизация, которая затрудняет гомолитический разрыв связи C–H с образованием радикалов, облегчает *гетеролитический разрыв* этой связи с образованием ионов.



9.1.2. Номенклатура алкинов

Алкины, так же как алканы и алкены, образуют гомологический ряд с той же самой гомологической разностью состава CH_2 . Родоначальником ряда алкинов является ацетилен.

- **Тривиальная номенклатура.** В настоящее время из тривиальных названий алкинов используется только ацетилен. Названия его ближайших гомологов аллилен ($\text{CH}_3\text{C} \equiv \text{CH}$), кротонилен (C_4H_6), валериен (C_5H_8) устарели и редко встречаются в химической литературе.
- **Рациональная номенклатура.** Согласно принципам этой номенклатуры алкины рассматриваются как ацетилен, у которого один или оба атома водорода замещены на алкильные группы. В названии вначале указывают заместители, а затем основу: метилацетилен $\text{CH}_3\text{C} \equiv \text{CH}$, диметилацетилен $\text{CH}_3\text{C} \equiv \text{CCCH}_3$. Подобные названия также устарели и используются ограниченно.
- **Номенклатура ИЮПАК.** За основу структуры выбирается самая длинная углеводородная цепь, содержащая тройную связь. Цепь нумеруется так, чтобы минимальный номер получил атом углерода с тройной связью. Название составляют аналогично алканам с заменой суффикса **-ан** на **-ин** и указанием после него локанта тройной связи.

В соединениях, содержащих двойную и тройную связи, за основу выбирается цепь с обеими связями, которая нумеруется так, чтобы минимальные номера получили обе кратные связи. Если двойная и тройная связь расположены симметрично (одинаковый набор локантов), то меньший номер

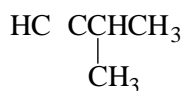
присваивают двойной связи. В названии вначале указывают двойную, а затем тройную связь.

$ \begin{array}{ccccccc} & \text{CH}_3 & & & & & \\ & & & & & & \\ 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & & \\ \text{CH}_3 & \text{CH} & \text{C} & \text{CH} & \text{CH}_2 & \text{CH}_3 \\ & & & & & & \\ & & & \text{CH}_3 & & & \\ & & & 6 & 7 & & \\ & & & \text{CH}_3 & \text{CH} & \text{CH}_3 \end{array} $ <p>2,6-диметил-5-этилгептин-1</p> <p>За основу выбрана самая длинная и самая разветвленная цепь, содержащая тройную связь. Нумерация начинается с того края, к которому ближе расположена тройная связь.</p>	$ \begin{array}{ccccccc} & & & \text{CH}_3 & & & \\ & & & & & & \\ 6 & 5 & 4 & 3 & 2 & 1 & \\ \text{CH}_3 & \text{C} & =\text{CH} & \text{C} & \text{C} & \text{CH} \\ & & & & & & \\ & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & & & \end{array} $ <p>3,3,5-триметилгексен-4-ин-1</p> <p>Нумерация цепи начинается от атома углерода с тройной связью, так как в этом случае кратные связи получают меньшие локанты (1,4), чем при нумерации слева - (2,5).</p>	$ \begin{array}{ccccccc} & & & & \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 & & \\ & & & & & & \\ 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & 7 \\ \text{CH}_3 & \text{C} & =\text{CH} & \text{C} & \text{C} & \text{CH}_3 \\ & & & & & & \\ & \text{CH}_3 & & \text{CH}_2\text{CH}_3 & & & \end{array} $ <p>2-метил-4-пропил-4-этилгептен-2-ин-5</p> <p>Кратные связи расположены симметрично, поэтому цепь нумеруется с того края, где ближе расположена двойная связь.</p>
--	---	---

9.1.3. Изомерия алкинов

Структурная изомерия начинается с C_4 , однако изомеры C_4H_6 отличаются только положением тройной связи, а изомерия углеродного скелета начинается с C_5 . Реализуется и межклассовая изомерия, в том числе с диенами. По числу изомеров алкины занимают промежуточное положение между алканами и олефинами.

Изомерия углеродного скелета



3-метилбутин-1

Изомерия положения



пентин-1



пентин-2

Межклассовая изомерия

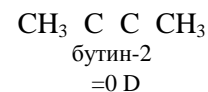
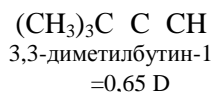
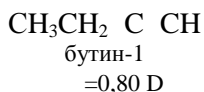
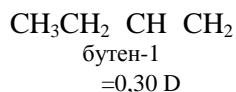


пентадиен-1,3

9.2. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

В гомологическом ряду ацетилен при нормальных условиях газообразными веществами являются ацетилен, метилацетилен, этилацетилен (бутин-1). Начиная с диметилацетилена (бутина-2) и до гептадецинов алкины являются жидкостями, а с октадецина-1 – твердыми веществами. Плотности, температуры кипения и плавления алкинов выше, чем у соответствующих алкенов и алканов.

Поскольку алкины – малополярные соединения, то их физические свойства сходны со свойствами алканов и алкенов. Однако sp -гибридизованный атом углерода значительно более электроотрицателен, чем углеродные атомы в состоянии sp^3 - и sp^2 -гибридизаций (соответственно 3,1; 2,5 и 2,8). Поэтому несимметричные гомологи ацетилена имеют отличные от нуля дипольные моменты.



Алкины плохо растворимы в воде, но все же лучше, чем алканы и алкены, и хорошо растворимы в обычных органических растворителях с низкой полярностью: лигроине, бензоле, эфире, тетрахлорметане. Плотность их меньше плотности воды.

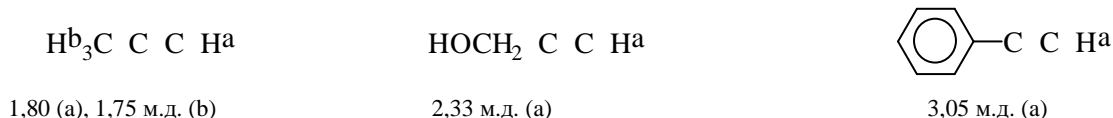
Температура кипения алкинов повышается с увеличением числа атомов углерода; разветвление цепи влияет таким же образом, как и в случае алканов и алкенов. Алкины имеют температуры кипения, очень близкие к температурам кипения алканов и алкенов, имеющих такой же углеродный скелет. Тем не менее, наличие тройной связи повышает температуру кипения. Так, например, бутин-1 кипит при $8,5^\circ\text{C}$, а бутин-2 – при 27°C , тогда как оба бутана и все бутены в обычных условиях – газообразные вещества. Температуры кипения алкинов с концевой тройной связью ниже таковых для алкинов, в которых кратная связь ближе к середине цепи. Разность температур позволяет разделить изомеры фракционной перегонкой.

9.2.1. Спектроскопия алкинов

- **УФ-спектроскопия.** В УФ-спектрах монозамещенные алкины поглощают свет при $\lambda_{\text{макс}} 185 \text{ нм}$, а дизамещенные – $\lambda_{\text{макс}} 178$ и 196 нм , что соответствует переходу $\pi \rightarrow \pi^*$.
- **ИК-спектроскопия.** В ИК-спектрах валентным колебаниям $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ соответствуют полосы поглощения при $2150\text{--}2250 \text{ см}^{-1}$, а валентные колебания $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ проявляются узкой линией при $3310\text{--}3200 \text{ см}^{-1}$.
- **Масс-спектроскопия.** Масс-спектры алкинов содержат интенсивные пики с m/z 27 и 39, что

позволяет отличить ацетилены от изомерных соединений.

• **ПМР-спектроскопия.** Сигналы протонов при *sp*-гибридном атоме углерода сильно смещены в сильное поле по сравнению с протонами у атома углерода с двойной связью (4,5-6,5 м.д.), что связано с экранирующим эффектом индуцированного магнитного поля тройной связи. На химический сдвиг протона Н С≡CR сильное влияние оказывает природа радикала R и его значение меняется в диапазоне 1,7-3,1 м.д. Например:

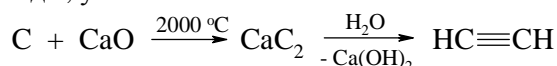


9.3. ПРОМЫШЛЕННЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ АЛКИНОВ

Простейший представитель класса алкинов – ацетилен – один из наиболее важных в промышленном отношении соединений. Многие направления синтетического использования ацетилена стали возможными в результате работ, проведенных В. Реппе в Германии до и в течение второй мировой войны в фирме «Фарбениндустри». Его работы, целью которых была замена нефти, которой практически нет в Германии, как сырья для синтеза органических веществ более доступным углем, произвели революцию в промышленной химии ацетилена. Следует отметить, что основы химии ацетилена и его производных были заложены работами А. Фаворского¹ в конце XIX и начале XX веков.

Ацетилен в больших количествах можно получить рядом способов.

❖ **Карбидный метод.** Взаимодействием воды и карбида кальция CaC_2 , который синтезируют реакцией оксида кальция с углеродом при очень высоких температурах в электрической печи, является классическим методом промышленного получения ацетилена. Оксид кальция и кокс получают, соответственно, из известняка и угля. Таким образом, ацетилен синтезируют в несколько стадий из доступного и дешевого сырья – воды, угля и известняка.

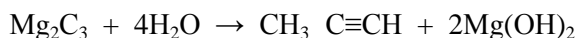


Метод был предложен Ф. Велером в 1862 г. и сохранил свое значение до сих пор. Основное количество ацетилена, используемого для газовой сварки, и в настоящее время получают по этому способу. Главным недостатком карбидного метода является его большая энергоемкость.

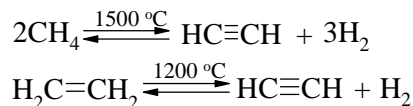
Карбид кальция представляет собой серовато-коричневую массу с кристаллическим изломом, загрязненную примесями сульфидов и фосфидов, которые при действии воды образуют сероводород и фосфин, обуславливающие неприятный запах технического ацетилена.

Получение ацетилена гидролизом карбида кальция приводит к образованию больших объемов карбидного шлака, который после предварительной обработки может быть использован в строительстве, так как в основном содержит гашеную известь.

Из карбида магния Mg_2C_3 действием воды получают пропин и частично аллен.



❖ **Пиролиз этилена и метана.** Метан или этилен подвергают мгновенному нагреванию (менее 0,1 сек) до 1500 °С и резко охлаждают с тем, чтобы избежать разложения ацетилена до углерода и водорода.



Расчеты условий образования ацетилена из этилена показывают, что равновесие реакции наступает при температуре выше 1200 °С. Однако при этих температурах термодинамически наиболее устойчивой является система $2\text{C}+\text{H}_2$, поэтому ацетилен стремится быстро разложиться на углерод и водород. В связи с этим содержание ацетилена тем выше, чем меньше время, при котором в зоне нагрева находится образовавшийся газ. Поэтому ацетилен необходимо резко охладить после его выхода из реакционной зоны, и, хотя он остается термодинамически неустойчивым, но уже не разлагается с заметной скоростью благодаря высокой энергии активации реакции разложения. Поскольку реакция

¹ Фаворский А. (1860-1945) – русский, советский химик-органик. Основные исследования в области химии непредельных соединений. Один из основоположников химии ацетилена.

метана протекает с расширением объема, то пониженное давление также благоприятствует образованию ацетилена.

Реально получаемая газовая смесь содержит 12-15% ацетилена.

❖ **Окислительный пиролиз метана.** Он отличается от вышерассмотренного метода добавкой к метану кислорода.

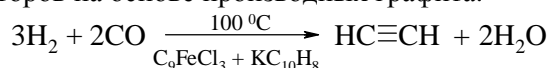


В этом процессе часть метана расходуется на раскаливание аппарата (трубки), а остальной метан подвергается пиролизу. Выход ацетилена ~15%. Его выделяют из смеси газов, пользуясь его более высокой растворимостью в диметилформамиде (давление ~10 атм) сравнительно с другими углеводородами. Экономически этот процесс частично оправдывается использованием побочных продуктов – оксида углерода(II) и водорода – для получения спиртов.

❖ **Пиролиз углеводородов.** В качестве сырья используют газообразные предельные углеводороды или жидкие нефтяные фракции – прямогонные бензины, керосин. Это основной метод получения ацетилена. Пиролиз жидких углеводородов при 1200-1500 °С легче приводит к образованию ацетилена, чем крекинг метана. В частности, был предложен способ получения ацетилена из керосина путем замыкания вольтовых дуг под слоем жидкости.

Ацетилен был открыт Г. Дэви¹ в светильном газе в 1836 г., где он присутствует в незначительном количестве и образуется, по-видимому, также в результате крекинга углеводородов.

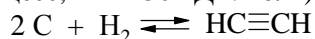
❖ **Получение ацетилена из «синтез-газа».** Как показали последние исследования, ацетилен можно получать в промышленности из оксида углерода(II) и водорода («синтез-газ») в мягких условиях в присутствии катализаторов на основе производных графита.



9.4. ЛАБОРАТОРНЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ АЛКИНОВ

9.4.1. Синтез ацетилена из элементов

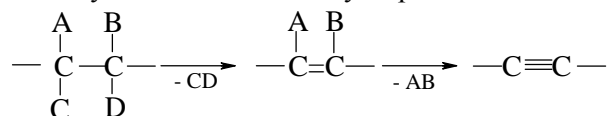
Пропуская вольтовую дугу между угольными электродами в атмосфере водорода, П. Бертло получил ацетилен (эндотермический процесс, $H \sim 230$ кДж/моль).



Однако термодинамический расчет показывает, что равновесие смещено вправо только при очень высокой температуре (выше 3000 °С). Этот метод лишен какого-либо практического значения, но важен исторически.

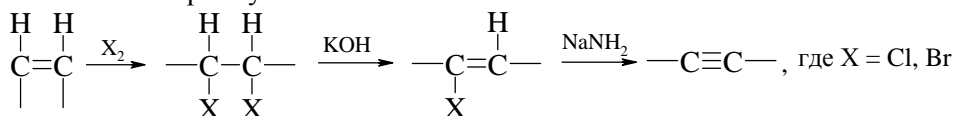
9.4.2. Синтезы, основанные на реакциях элиминирования

Тройная углерод-углеродная связь образуется таким же путем, как и двойная: в результате отщепления атомов или групп от двух соседних атомов углерода.

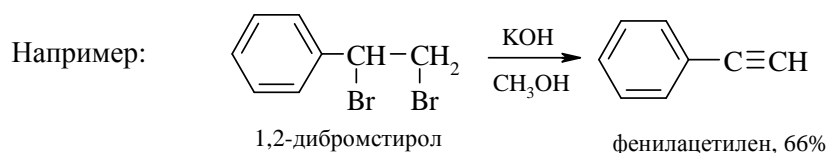


Отщепляемые группы и используемые реагенты те же самые, что и в синтезе алкенов.

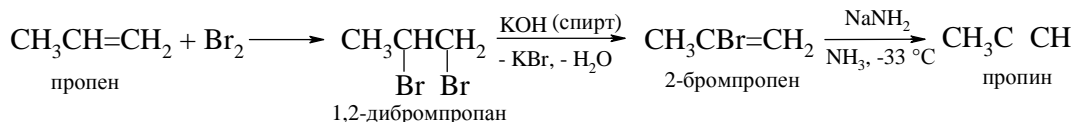
❖ **Дегидрогалогенирование вицинальных дигалогеналканов и галогеналкенов.** Эта реакция имеет особое значение, поскольку вицинальные дигалогениды легко можно получить из соответствующих алкенов присоединением галогена, следовательно, данный метод является превращением в несколько стадий двойной связи в тройную.



¹ Дэви Г. (1778-1829) – английский физик и химик. Научные работы посвящены электрохимии, основоположником которой он был.

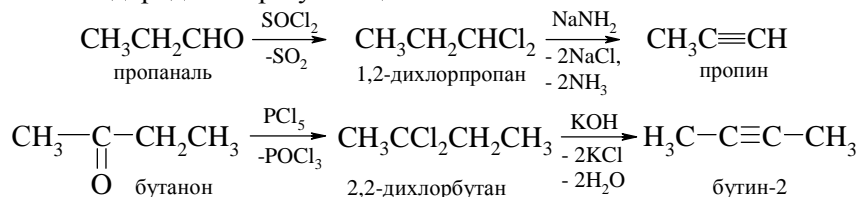


Первая стадия представляет собой важный метод получения ненасыщенных галогенидов. Такие соединения с галогеном у двойной связи называются *винилгалогенидами*, и они очень инертны. Следовательно, в мягких условиях процесс дегидрогалогенирования останавливается на стадии винилгалогенида; в более жестких условиях, т.е. при использовании более сильного основания образуется алкин.



При умеренных температурах (~80 °C) реакцию можно остановить на стадии получения винилгалогенида, а повышение температуры реакции до 200 °C приводит непосредственно к алкинам. Следует помнить, что применение дегидрогалогенирующего агента в спиртовом растворе может привести к миграции терминальной (концевой) тройной связи во внутрь цепи. Чтобы избежать этого осложнения, рекомендуют в качестве основания применять суспензию амида натрия в минеральном масле.

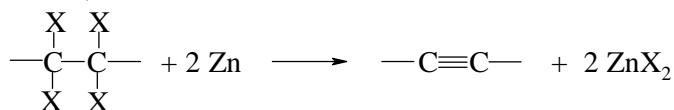
❖ **Дегидрогалогенирование геминальных дигалогеналканов.** Взаимодействие альдегидов и кетон с галогенидами фосфора приводит к образованию галогенпроизводных насыщенных углеводородов с двумя атомами галогена у одного углеродного атома – *геминальных дигалогенидов*. При обработке спиртовым раствором едкого кали или, еще лучше, амидом натрия эти соединения отщепляют две молекулы галогеноводорода и образуют ацетилен или его гомологи.



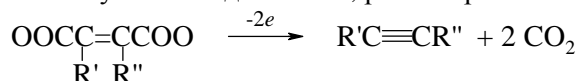
При отщеплении галогеноводородов реакция протекает по правилу Зайцева.

В случае применения едкого кали или едкого натра эту реакцию следует проводить при возможно более низкой температуре, так как иначе могут произойти перегруппировки с миграцией кратной связи во внутрь цепи.

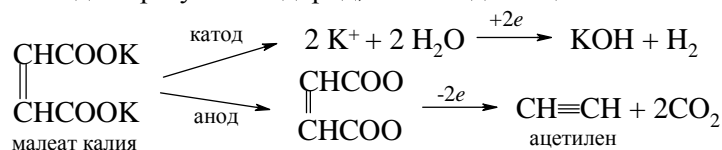
❖ **Дегалогенирование тетрагалогенидов.** Область применения этой реакции несколько ограничена, потому как тетрагалогениды сами обычно получают из алкинов. Как и в случае двойной связи, тройную связь можно защитить превращением в тетрагалогенид с последующим образованием тройной связи под действием цинка.



❖ **Синтез алкинов по Кольбе.** Интересным способом получения некоторых углеводородов ряда ацетилена является электролиз щелочных солей ненасыщенных дикарбоновых кислот. Этот способ представляет собой специальный случай метода Кольбе, рассмотренного в главе 7 «Алканы».

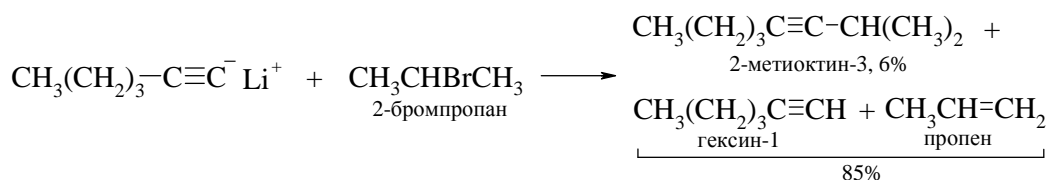


Если, например, подвергнуть электролизу расплав гидрата калиевой соли фумаровой или малеиновой кислот, то на катоде образуется водород, а на аноде – ацетилен и оксид углерода(IV).

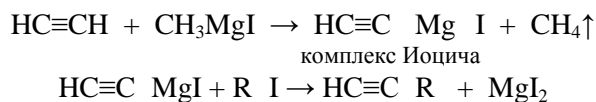


9.4.3. Реакции гомологизации

К такому типу реакций относят процессы, в которых алкины получают на основе соединений



❖ **Реакция Иоича**¹. Использование реактива Гриньяра позволяет синтезировать гомологи ацетилена через промежуточный комплекс Иоича. Образование связи магний-углерод также позволяет повысить нуклеофильность реагента.



Комплекс Иоича обладает теми же свойствами, что и реактив Гриньяра, но отличается по сравнению с ним меньшей реакционной способностью и, соответственно, большей устойчивостью. Комплекс Иоича широко применяют в синтезе алкиновых углеводородов, каротиноидов и стероидных гормонов.

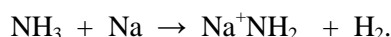
9.5. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛКИНОВ

Так же как химия алкенов в основном является химией двойной углерод-углеродной связи, так и химия алкинов – по существу химия тройной углерод-углеродной связи. Алкины, как и алкены, вступают в реакции *электрофильного присоединения*, поскольку в них имеются относительно доступные для атаки π -электроны.

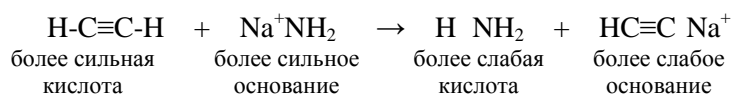
Тройная связь по сравнению с двойной более реакционноспособна по отношению к реагентам, которые являются донорами электронов, т.е. к нуклеофилам. Так, ацетилениды, алкоколяты, меркаптиты вступают в реакции *нуклеофильного присоединения*, которые неизвестны для простых алкенов. Эти особенности ацетиленовой группировки объясняются ее строением. Оба углеродных атома находятся в *sp*-гибридном состоянии. Известно, что чем больше доля *s*-электронов в гибридных орбиталях, тем больше электроотрицательность соответствующего атома углерода. С другой стороны, благодаря линейному построению молекулы ацетилена, ядра углерода более доступны для нуклеофильных реагентов.

Так как атом углерода в ацетилене удерживает электронную пару связи C-H значительно прочнее, чем в алкенах и алканах, то электронная плотность смещена к атому углерода, и поэтому атом водорода более протонизирован, т.е. ацетилен ведет себя как СН-кислота и для него будут характерны реакции замещения по C-H связи.

Насколько же сильной кислотой является ацетилен? Сравним его с двумя известными протонными соединениями – водой и аммиаком. Металлический натрий реагирует с аммиаком с образованием амида натрия NaNH_2 , представляющего собой соль слабой кислоты $\text{H}-\text{NH}_2$.

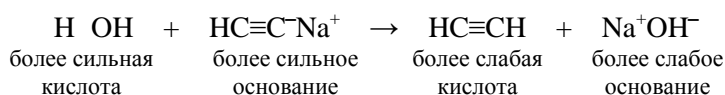


При добавлении ацетилена к амиду натрия, растворенному в эфире, выделяется аммиак и образуется ацетиленид натрия.



Таким образом, более слабая кислота ($\text{H}-\text{NH}_2$) вытесняется из ее соли более сильной кислотой ($\text{HC}\equiv\text{C}-\text{H}$). Другими словами, более сильное основание (NH_2^-) отщепляет протон от более слабого основания ($\text{HC}\equiv\text{C}^-$).

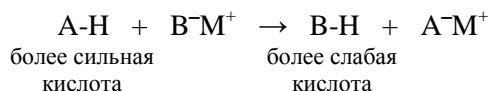
При добавлении воды к ацетилениду натрия образуется гидроксид натрия и ацетилен. Более слабая кислота ($\text{HC}\equiv\text{C}-\text{H}$) вытесняется из ее соли более сильной кислотой ($\text{H}-\text{OH}$).



¹ Иоич Ж. (1870-1914) – сербский химик. Ученик А. Фаворского. Основные работы посвящены синтезу и изомеризации ацетиленовых углеводородов.

Следовательно, ацетилен – более сильная кислота, чем аммиак и более слабая, чем вода. Такую же кислотность проявляют и другие алкины, имеющие атомы водорода у тройной связи.

Описанный метод сравнения кислотности ацетилена, аммиака и воды является общим методом и используется для определения кислотности ряда очень слабых кислот. Одно соединение будет более сильной кислотой, чем другое, если оно способно вытеснить это второе соединение из его соли:



Экспериментальные данные свидетельствуют, что ацетилен на 11 порядков более сильная кислота, чем этилен, и на 9 порядков слабее воды.

Таблица 9.1

Кислотность некоторых органических и неорганических соединений

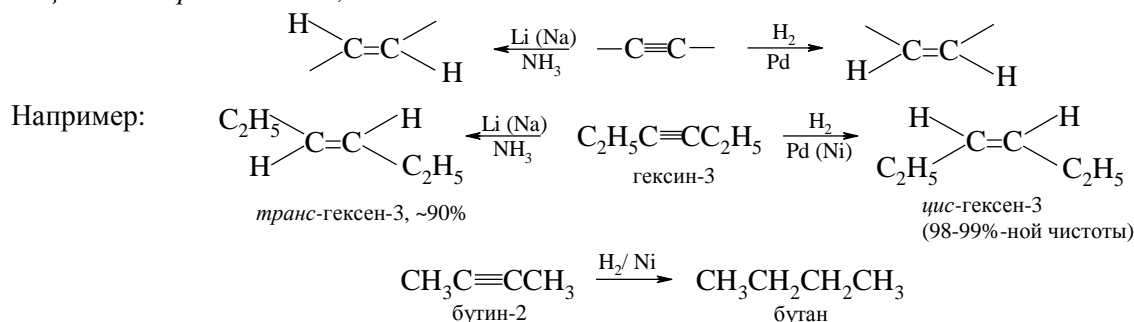
Кислота	CH ₃ COOH	H ₂ O	C ₂ H ₅ OH	HC CH	NH ₃	H ₂ C=CH ₂	H ₃ C CH ₃
pK _a	4,76	15,7	15,9	25	33	36	48

Таким образом, для ацетилена характерны три типа реакций: электрофильное и нуклеофильное присоединения, а также реакции замещения, которые обусловлены кислотностью водородного атома, связанного с атомом углерода тройной связи. Кроме этого, для алкинов как и для других непредельных углеводородов свойственны реакции восстановления и окисления.

9.5.1. Гидрирование

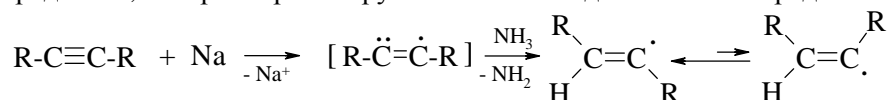
Гидрирование алкинов до алканов проводят в присутствии тех же катализаторов (платина, палладий, никель), что и для алкенов. Примечательно, что алкины подобно алкенам не реагируют с водородом в момент выделения.

Реакция протекает в присутствии катализаторов, в зависимости от природы которых образуются *цис*- или *транс*-алкены, или алканы.

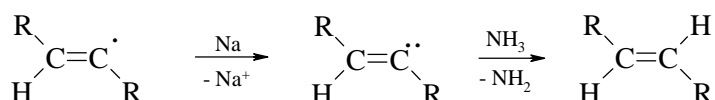


Реакция гидрирования тройной связи алкинов идет медленнее, чем двойной у аналогично построенных олефинов. Однако избирательное гидрирование ацетиленовых углеводородов в смеси с алкенами происходит в первую очередь из-за того, что ацетилены легче адсорбируются на поверхности катализаторов и не допускают на нее молекулы этилена. Это обстоятельство позволяет селективно гидрировать ацетилен в этилен.

■ Механизм восстановления алкинов по *методу Берча* до *транс*-алкенов выглядит следующим образом. Присоединение электрона от атома натрия приводит к расщеплению тройной связи с образованием анион-радикала, который протонируется аммиаком до винильного радикала.

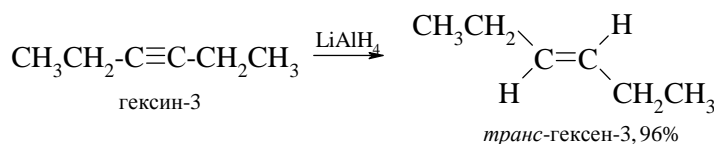


Такой *транс*-радикал более устойчив, чем *цис*-изомер. Далее винильный радикал отрывается от атома натрия электрон, превращаясь в винил-анион, протонирование последнего приводит к *транс*-алкену.



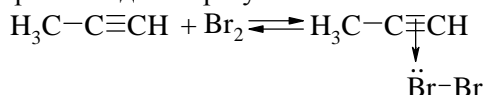
Неактивированные алкены по методу Берча далее до алканов не восстанавливаются.

■ Действием алюмогидрида лития дизамещенные алкины можно восстановить до *транс*-алкенов.

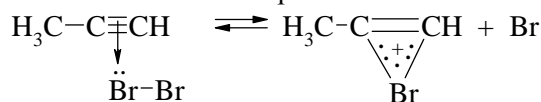


9.5.2. Электрофильное присоединение

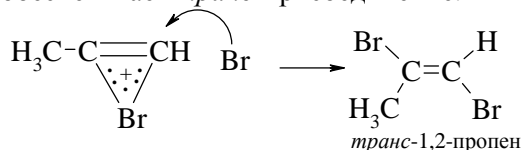
❖ **Галогенирование.** Реакция протекает по тому же механизму A_E , как и в случае алкенов, но медленнее, чем для олефинов. На первой стадии образуется π -комплекс.



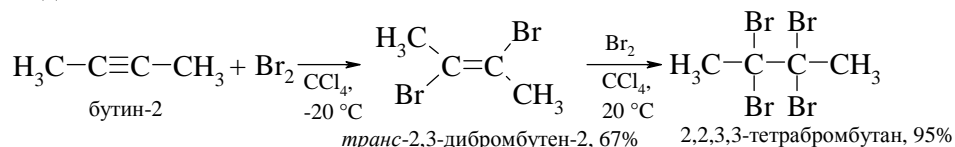
Вторая стадия реакции образования мостикового бромониевого катиона является лимитирующей.



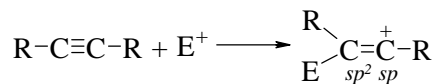
На третьей стадии происходит присоединение аниона брома к бромониевому иону со стороны, противоположной брому, что обеспечивает *транс*-присоединение.



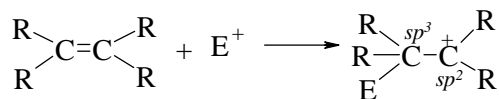
Образующиеся *транс*-дигалогеналкены далее галогенируются с большим трудом, поэтому их можно легко выделить.



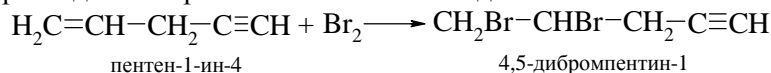
Замедление реакции электрофильного присоединения к алкинам по сравнению с алкенами объясняется большей устойчивостью, а, следовательно, меньшей нуклеофильностью π -орбиталей алкина, а также меньшей устойчивостью образующегося винилкатиона, что приводит к более высокой энергии активации.



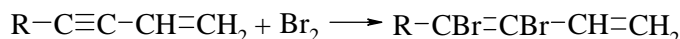
Алкены в этом случае образуют более устойчивый карбокатион в результате присоединения электрофила.



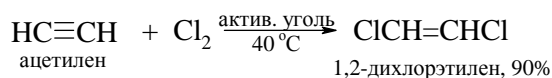
■ Разница в реакционной способности алкенов и алкинов достаточна для того, чтобы *селективно (избирательно)* присоединить бром по более активной двойной связи.



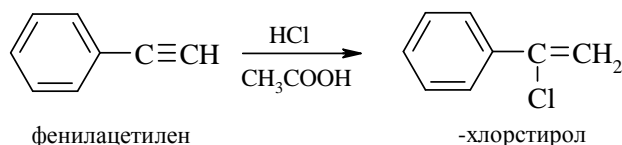
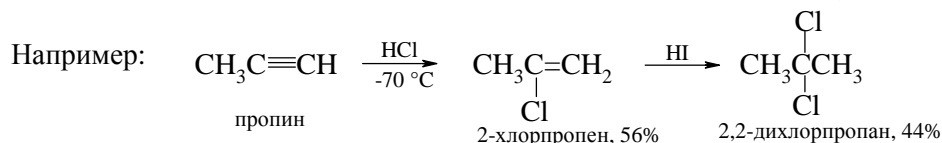
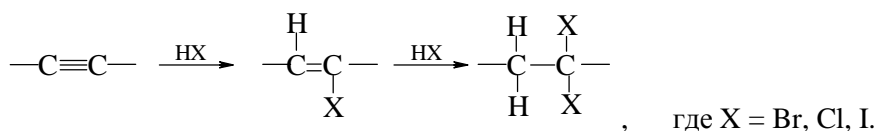
Однако при сопряжении двойной и тройной связей присоединение галогенов идет по тройной связи.



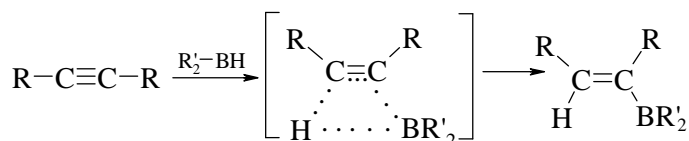
■ *Ацетилен* сгорает в токе хлора со взрывом, поэтому процесс хлорирования ведут в растворе. В присутствии активированного угля эквимольные количества реагентов дают продукт монохлорирования.



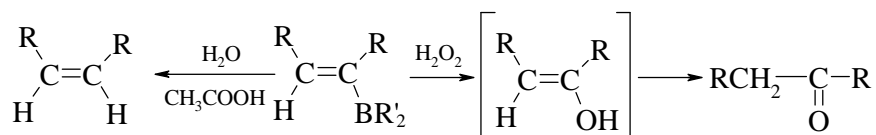
❖ **Присоединение галогеноводородов.** Обе молекулы галогеноводорода присоединяются по тройной связи в соответствии с правилом Марковникова. В мягких условиях возможно выделение промежуточного продукта.



❖ **Гидроборирование алкинов.** Эта реакция протекает стереоселективно как *цис*-присоединение.

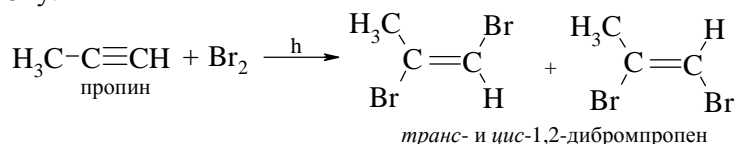


Полученные бораны после обработки соответствующими реагентами могут давать *цис*-алкены или оксосоединения.



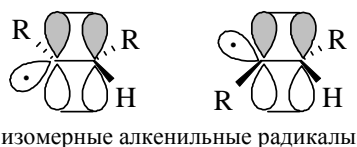
9.5.3. Свободнорадикальное присоединение

❖ **Галогенирование.** Присоединения галогенов к алкинам может протекать и по свободнорадикальному механизму.

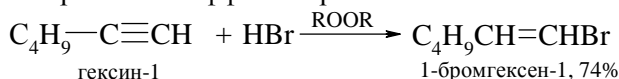


В этом случае стереоселективность отсутствует.

Присоединение свободного радикала галогена протекает с разрывом одной —связи. При этом образуется два изомерных *алкенильных радикала*, в которых неспаренный электрон находится на sp^2 -гибридной орбитали. Дальнейшее взаимодействие с молекулой брома дает смесь геометрических изомеров.



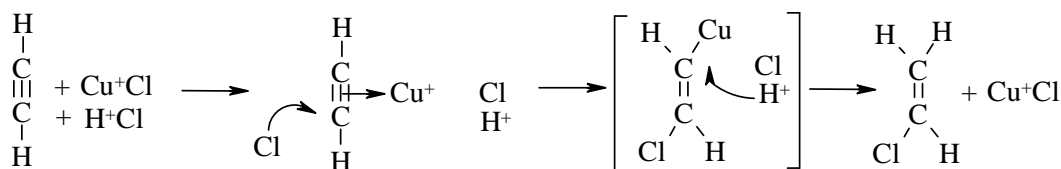
❖ **Гидробромирование.** В присутствии пероксидов бромоводород присоединяется по радикальному механизму: наблюдается перекисный эффект Караша.



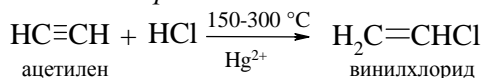
9.5.4. Нуклеофильное присоединение

Как уже упоминалось, в отличие от алкенов алкины могут вступать в реакции нуклеофильного присоединения (A_N). Присоединение к ацетилену таких нуклеофильных реагентов как вода, спирты, анионы органических кислот обычно протекает в присутствии солей меди(I) или ртути(II). В основном роль катализаторов сводится к образованию π -комплекса по тройной связи алкина.

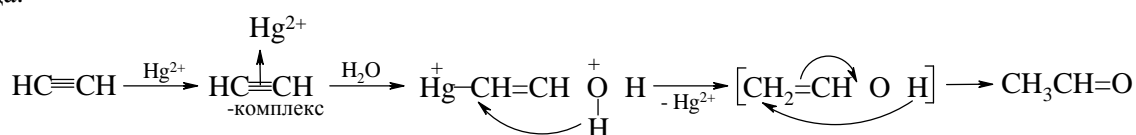
❖ **Присоединение хлороводорода.** В присутствии катализаторов присоединение хлороводорода происходит как нуклеофильная атака хлорид-аниона к π -комплексу алкина и катиона металла.



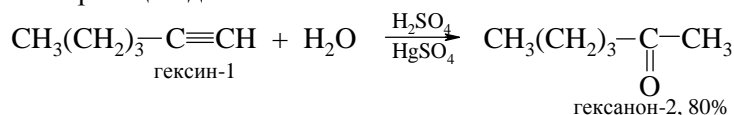
В присутствии солей двухвалентной ртути из ацетилена и хлороводорода впервые в промышленности было налажено производство *винилхлорида*.



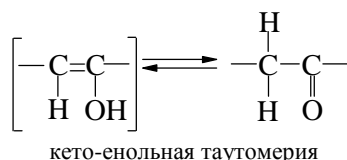
❖ **Присоединение воды (реакция Кучерова¹).** Алкины гидратируются труднее по сравнению с алкенами, однако, в присутствии солей ртути(II) этот процесс значительно облегчается. На первой стадии ион ртути образует π -комплекс, который подвергается нуклеофильной атаке молекулой воды. Образование π -комплекса способствует увеличению электрофильности ацетиленового атома углерода. Далее меркурированный виниловый спирт изомеризуется с демеркурированием до уксусного альдегида.



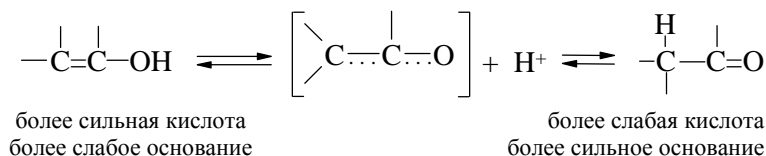
Гомологи ацетилена в этой реакции дают кетоны.



▪ Структура с OH-группой у двойной связи называется *енолом*. В большинстве случаев енольная форма менее устойчива и перегруппировывается в оксосоединение. Реально реализуется *кето-енольная таутомерия* – динамическое равновесие между этими двумя структурами, но обычно оно очень сильно сдвинуто в сторону кетонной формы. Таким образом, при гидратации ацетилена в качестве промежуточного соединения образуется виниловый спирт, но он быстро превращается в ацетальдегид.

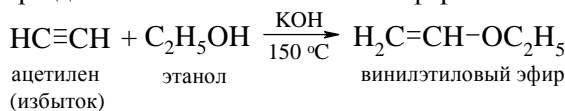


Такие кето-енольные перегруппировки протекают особенно легко вследствие полярности связи О-Н. Протон легко отщепляется от атома кислорода, но при обратном присоединении он может присоединяться как к атому кислорода, так и к атому углерода. Если он присоединяется к атому углерода, то повторное отщепление протона затруднено, т. к. энергия гетеролитического расщепления связи С-Н больше чем связи О-Н. Следовательно, оксосоединение будет преобладать в равновесной смеси. Эта реакция служит еще одним примером переноса протона от слабого основания к более сильному.



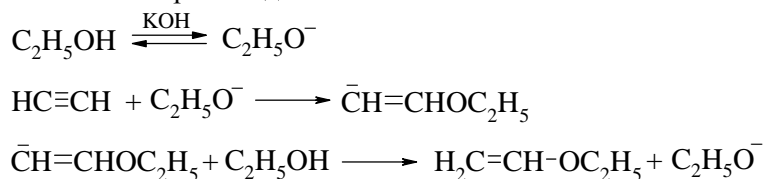
❖ Реакции винилирования.

• **Присоединение спиртов.** Начало исследованиям процессов винилирования было положено в 1887 г. А. Фаворским, который открыл реакцию винилирования спиртов алкинами в присутствии порошкообразного едкого кали и при давлении в несколько атмосфер.



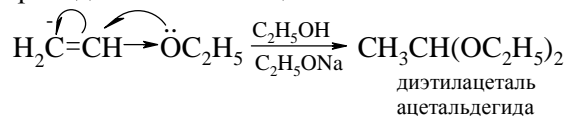
¹ Кучеров М. (1850-1911) – русский химик. Основные работы посвящены органическому синтезу.

О механизме реакции можно сказать следующее: поскольку спирт как кислота значительно сильнее ацетилена (pK_a , соответственно, 15,9 и 25), то под воздействием основания из спирта образуется этилат-анион, который, являясь сильным нуклеофилом, атакует ацетилен. Возникший карбанион отрывает протон от этилового спирта и т.д.

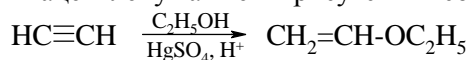


Скорость винилирования падает при переходе от первичных спиртов к третичным.

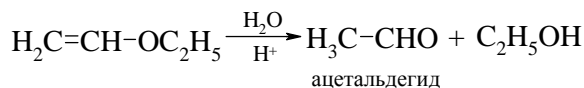
■ Присоединение еще одной молекулы спирта ведет к образованию *ацеталей*, поэтому синтез простых виниловых эфиров проводят в избытке ацетилена.



■ *Спирты* присоединяются к ацетилену также в присутствии солей ртути и кислых агентов.

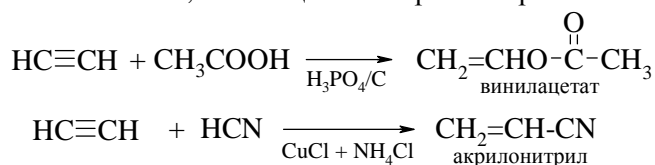


■ *Гидролизом* винилэтилового эфира А. Фаворский и М. Шостаковский¹ получили уксусный альдегид.



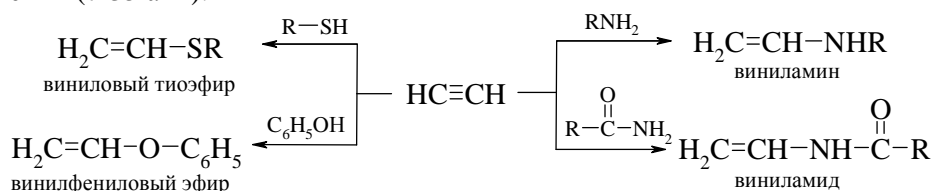
Эта реакция была положена в основу экологически чистого производства ацетальдегида в Германии и Советском Союзе вместо реакции Кучерова, где применяются соли ртути и серная кислота.

• **Реакции получения винилацетата и акрилонитрила.** Присоединение к ацетилену уксусной и синильной кислот дает, соответственно, винилацетат и акрилонитрил.



В настоящее время такой метод получения акрилонитрила не имеет промышленного применения, т.к. разработан более эффективный метод его синтеза – неполным сжиганием пропилена в токе аммиака.

• **Другие реакции винилирования.** Как показал В. Реппе, нуклеофильное присоединение к алкинам в присутствии гидроксидов или алкоголятов щелочных металлов характерно не только для спиртов, но и фенолов, тиолов, аминов, амидов. Процесс протекает при повышенной температуре (150-180 °C) и давлении (7-35 атм).

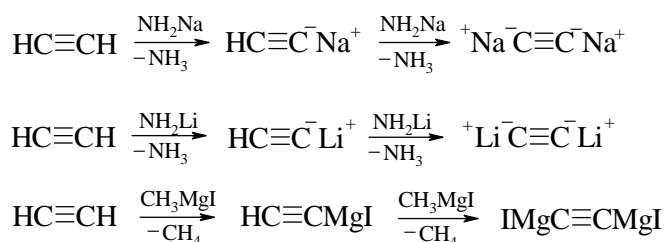


Полученные непереломные соединения используются в качестве мономеров в реакциях полимеризации и сополимеризации.

9.5.5. Реакции замещения

❖ **Реакции металлизации.** Благодаря кислой природе атома водорода у тройной связи ацетилен легко образует металлорганические соединения под действием или сильных оснований или металлорганических реагентов, например, реактива Гриньяра.

¹ Шостаковский М. (1905-1983) – советский химик-органик. Основные исследования в области химии ацетилена и элементоорганических соединений.

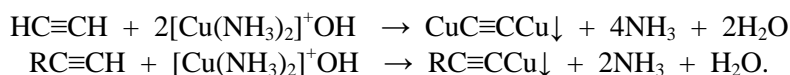


Кислые ацетилены, т.е. содержащие атом водорода у тройной связи, реагируют с некоторыми ионами тяжелых металлов, главным образом, ионами серебра и меди, давая практически нерастворимые ацетилениды. Например, образование осадка, представляющего собой комплекс ацетиленид серебра–нитрат серебра, при добавлении алкина к раствору нитрата серебра в спирте является качественной реакцией на группу $\equiv\text{CH}$.



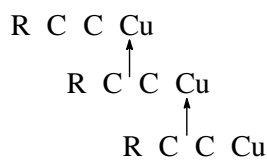
Эту реакцию можно использовать, чтобы отличить алкины с тройной связью на конце цепи от алкинов с тройной связью в ином положении, которые не способны вступать в эту реакцию.

При взаимодействии ацетилена и гомологов ацетилена с концевой тройной связью с аммиачным раствором оксида меди(I) выпадают осадки нерастворимых ацетиленидов, окрашенные от вишнево-бурого ($\text{CuC}\equiv\text{CCu}$) до желто-бурого ($\text{RC}\equiv\text{CCu}$) цвета.



Ацетиленид серебра в сухом состоянии очень чувствителен к ударам и разлагается на серебро и углерод со взрывом без выделения газообразных продуктов. Ацетиленид меди более устойчив и его можно применять в лабораторных синтезах без особого риска. Оба соединения устойчивы в водных растворах, гидролизуются разбавленными кислотами.

В металлорганических соединениях ацетилена существуют различные типы связи углерод–металл, например в $\text{HC}\equiv\text{C Na}^+$ – ионная, в $\text{HC}\equiv\text{C Mg}^+\text{I}^-$ – ковалентная полярная. Такие ацетилениды легко разлагаются водой.

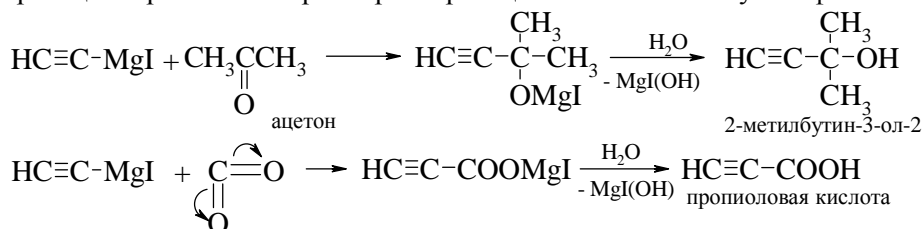


В ацетиленидах серебра и меди связь ковалентная малополярная, что позволяет им существовать в воде. За счет сильных межмолекулярных донорно-акцепторных связей (π-электроны тройной связи выступают в качестве доноров электронной плотности, а вакантные орбитали металла – акцепторов) образуются псевдополимерные структуры.

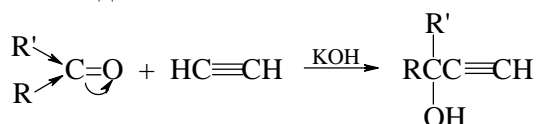
Ацетилениды легко вступают в реакции нуклеофильного замещения с галогенпроизводными (см. подробнее раздел 9.4.3 «Реакции гомологизации») или присоединения с альдегидами, кетонами, оксидом углерода(IV), образуя непредельные спирты и кислоты.

Окисление моноалкилацетиленидов меди используют для получения ди- и полииновых соединений (см. далее раздел 9.5.6 «Реакции олиго- и полимеризации»).

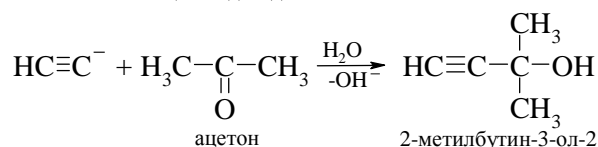
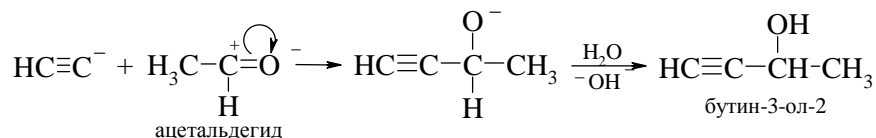
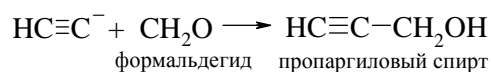
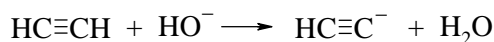
■ *Реактив Иоцича* весьма удобен в синтезе не только гомологов ацетилена, но и спиртов и органических кислот, содержащих тройную связь. Принципиально данные реакции являются переложением общих реакций с реактивом Гриньяра на реакции с алкиновым нуклеофилом. Например:



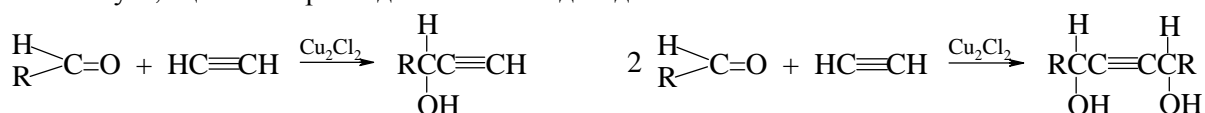
❖ **Реакция Фаворского.** А. Фаворский, в лаборатории которого трудился Ж. Иоцич, пошел по пути упрощения этих синтезов и предложил проводить подобные реакции в абсолютном эфире в присутствии сухого порошкообразного едкого кали.



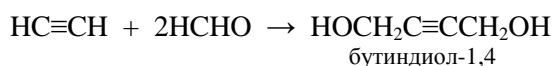
По всей видимости, в этом синтезе при взаимодействии с безводным едким кали образуется ацетиленид-анион, который реагирует с оксосоединениями (муравьиный альдегид и его гомологи, кетоны) по механизму нуклеофильного присоединения (подробнее см. Главу 17 «Оксосоединения»). Так получают первичные, вторичные и третичные спирты с этинильным радикалом.



❖ **Реакция Ренне.** В присутствии ацетиленида или хлорида меди(I), стабилизированного соединениями висмута, ацетилен присоединяется к альдегидам.

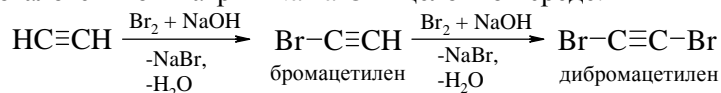


Особенно важно присоединение ацетилена к формальдегиду, приводящее к пропаргиловому спирту $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$ или к бутиндиолу-1,4.



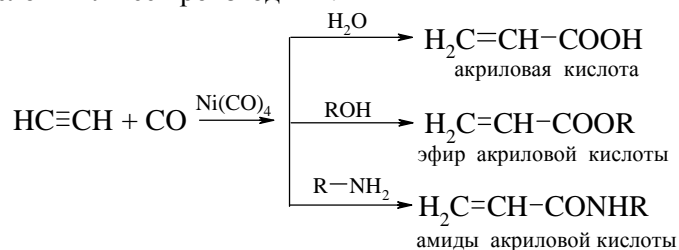
Бутиндиол-1,4 является исходным веществом в промышленном синтезе тетрагидрофурана и бутадие-на (Германия).

❖ **Галогенирование.** К реакциям замещения атома водорода в ацетиле относится и взаимодействие ацетилена с гипогалогенидом натрия NaHalO в щелочной среде.

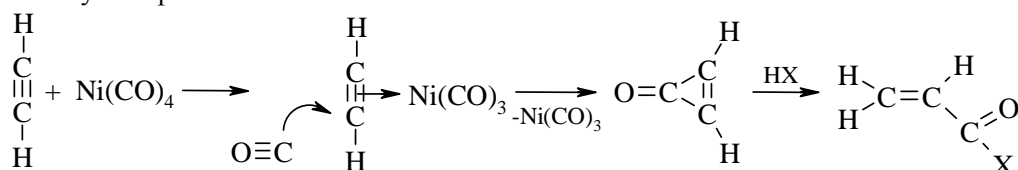


Эти соединения неустойчивы и самовозгораются на воздухе.

❖ **Карбонилирование алкинов (В. Ренне).** В эту же группу реакций входит карбонилирование ацетилена оксидом углерода(II) и соединениями, имеющими подвижный водород (такими как вода, спирт, первичные и вторичные амины) в присутствии тетракарбонила никеля под давлением с образованием акриловой кислоты или ее производных.



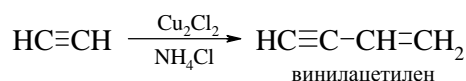
Предполагается, что π -комплекс ацетилена с трикарбонил никеля атакуется нуклеофильной молекулой оксида углерода(II) с образованием интермедиата – циклопропенона, который расщепляется под действием нуклеофилов.



9.5.6. Реакции олиго- и полимеризации

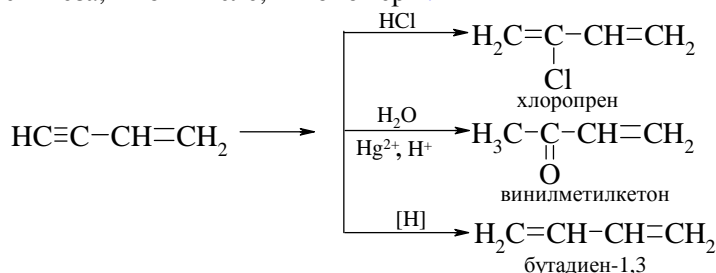
В отличие от алкенов алкины неохотно вступают в реакции цепной полимеризации, что связано с инертностью π -связи. Однако они легко вступают в различные реакции олигомеризации.

❖ **Ди- и тримеризация ацетилена.** Впервые димеризацию ацетилена осуществил Дж. Ньюленд¹ в 1925 г. в присутствии хлоридов меди(I) и аммония. Реакция протекает как нуклеофильное присоединение $\text{HC}\equiv\text{C}$ по тройной связи.



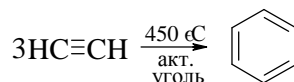
Процесс может протекать и дальше с образованием дивинилацетилена $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$.

Винилацетилен – важный промышленный продукт. На его основе получают ряд важных продуктов органического синтеза, в том числе, и мономеры.

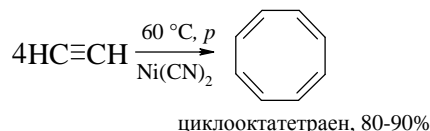


Особенно интересен мономер хлоропрен. Полимеризуя его, У. Карозерс² и Дж. Ньюленд в 1934 г. получили первый американский синтетический каучук – *неопрен*.

❖ **Циклоолигомеризация ацетилена.** Впервые образование бензола при пропускании ацетилена через трубки нагретые до 500 °С установил М. Бертло. При нагревании ацетилена в присутствии активированного угля Н. Зелинский³ и Б. Казанский⁴ существенно увеличили выход бензола.

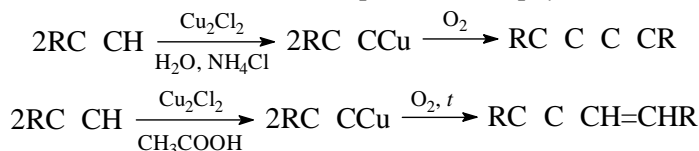


Эту же реакцию «мокрым» методом при 60 °С и давлении 15 атм в присутствии дикарбонил-бис(трифенилфосфин) никеля позднее осуществил В. Реппе. Им же проведена тетрамеризация ацетилена над цианидом никеля(II) до циклооктатетраена.



Благодаря этой реакции циклооктатетраен стал доступным веществом, которое широко используют в органическом синтезе.

❖ **Окислительная конденсация ацетилена.** Ацетилениды меди под действием кислорода воздуха могут димеризоваться. В зависимости от условий проведения реакции получаются диацетилены (реакция Глазера⁵-Залкинда), или винилацетилены (реакция Штрауса).



❖ **Окислительная полимеризация.** Полимеризацией ацетилена в присутствии кислорода и катализатора получают *карбин* – полимерное соединение, состоящее практически из чистого углерода (новая аллотропная форма углерода).

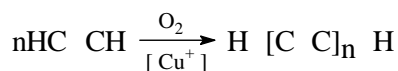
¹ Ньюленд Дж. (1878-1936) американский химик-органик. Главная область исследований – химия ацетилена. Совместно с У. Карозерсом разработал метод получения винилацетилена и на его основе синтетического каучука хлоропрена (*неопрена*).

² Карозерс У. (1896-1937) – американский химик. Основные работы в области химии полимеров. Участвовал в разработке производства первого в США синтетического каучука *неопрена* и полиамидного волокна *найлона*.

³ Зелинский Н. (1861-1953) – русский, советский химик-органик. Главные исследования посвящены органическому синтезу, химии гетероциклов, органическому катализу, химии аминокислот и белков.

⁴ Казанский Б. (1891-1973) – советский химик-органик. Основные исследования в нефтехимии и органическом катализе.

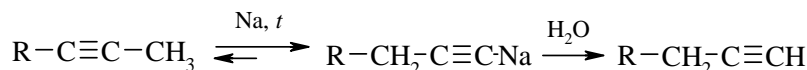
⁵ Глазер К. (1841-1935) – немецкий химик. Основное направление исследований – химия ацетилена, в частности впервые получил фенилацетилен.



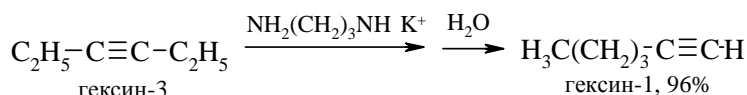
Реально эта полимерная цепь представляет собой *поликумулен*, где все атомы углерода находятся в *sp*-гибридизации: $\cdots\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}\cdots$.

9.5.7. Ацетилен-алленовая перегруппировка Фаворского

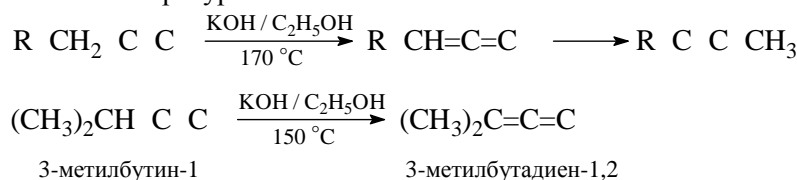
При нагревании с металлическим натрием ацетиленов с удаленной от конца тройной связью последняя перемещается в крайнее положение. Равновесие в этой реакции смещается за счет образования солей.



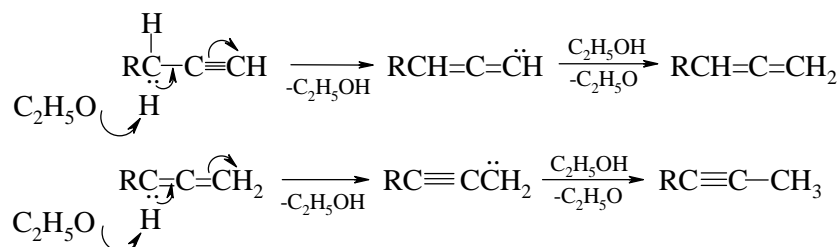
Лучшие выходы наблюдаются при использовании в качестве основания 3-аминопропиламида калия.



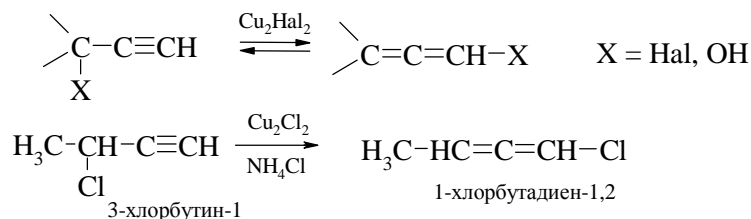
При нагревании ацетиленов с крайним положением тройной связи со спиртовой щелочью, амидом натрия или алкоголятами щелочных металлов происходит передвижение тройной связи к центру молекулы. Реакция протекает через образование *алленов*, которые можно выделить, если процесс проводить при более низкой температуре.



Механизм реакции, очевидно, состоит в том, что алкоксид-ион отрывает протон от соседней с тройной связью группы CH_2 , и освободившаяся пара электронов взаимодействует с π -системой тройной связи образуя систему кумулированных π -связей. Далее основание отрывает протон алленовой группировки и происходит перераспределение электронной плотности, приводящее к перемещению тройной связи.

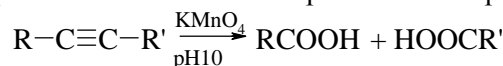


В присутствии галогенидов меди ацетилен-алленовая перегруппировка гладко протекает для ацетиленовых спиртов и галогенидов.

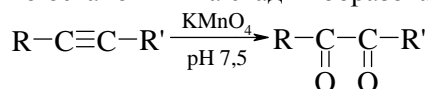


9.5.8. Реакции окисления

❖ **Окисление сильными окислителями.** Алкины подобно алкенам подвергаются расщеплению сильными окислителями с разрывом π - и σ -связей и образованием карбоновых кислот.



Изменяя pH среды окисление можно остановить на стадии образования дикетонов.



Глава 10

АЛКАДИЕНЫ

10.1. СТРОЕНИЕ И НОМЕНКЛАТУРА ДИЕНОВ

Диены – это углеводороды с двумя двойными углерод-углеродными связями. Общая формула диенов аналогична брутто-формуле алкинов – C_nH_{2n-2} . Родоначальник гомологического ряда – $H_2C=C=CH_2$ – аллен (пропадиен).

Если двойные связи разделены одним или более насыщенными атомами углерода, то такие соединения не обладают какими-либо новыми свойствами по сравнению с описанными ранее алкенами. Так, например, пентадиен-1,4 и гексадиен-1,5 имеют две равноценные двойные связи. Они присоединяют хлор, хлороводород, водород в присутствии катализаторов с такой же скоростью, как, например, пропилен. Две двойные связи реагируют независимо друг от друга.

Свойства диенов с иным взаимным расположением двойных связей отличаются от свойств простых алкенов. Именно таким отличиям будет посвящена настоящая глава.

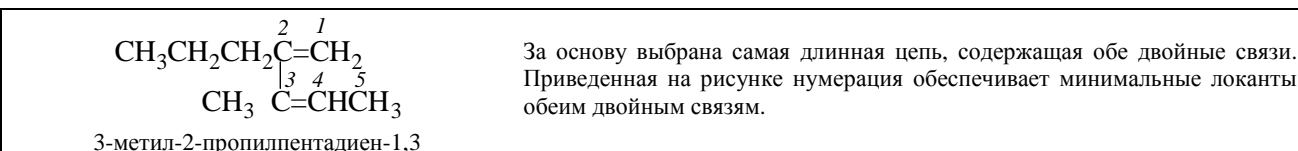
10.1.1. Классификация алкадиенов

Диены делятся на три основные группы в зависимости от расположения двойных связей:

- *кумулярованные (аллены)* – две двойные связи находятся у одного углеродного атома: $H_2C=C=CH_2$ – аллен;
- *сопряженные* – двойные связи разделяет одинарная связь: $H_2C=CH-CH=CH_2$ – дивинил;
- *изолированные* – двойные связи разделяет один или более атомов углерода: $H_2C=CH-CH_2-CH=CH_2$ – пентадиен-1,4.

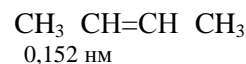
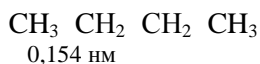
10.1.2. Номенклатура алкадиенов

- **Тривиальная номенклатура.** Для простейших диенов сохранились тривиальные названия, например: $CH_2=C=CH_2$ – аллен, $CH_3-CH=C=CH_2$ – метилаллен, $CH_2=CH-CH=CH_2$ – дивинил, $CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2$ – изопрен.
- **Номенклатура ИЮПАК.** За основу структуры выбирается самая длинная углеводородная цепь, содержащая обе двойные связи. Цепь нумеруется так, чтобы минимальные номера получили оба атома углерода с двойной связью. Название составляют аналогично алканам с заменой суффикса **-ан** на **-адиен** и указанием после него локантов двойных связей.

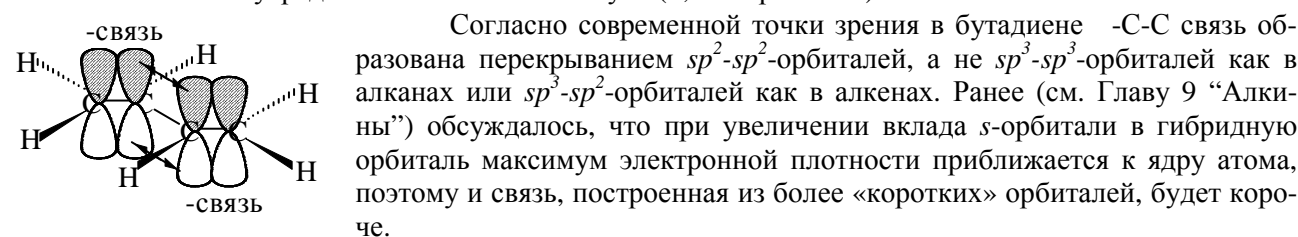


10.1.3. Строение бутадиена-1,3

В молекуле бутадиена-1,3 длина одинарной C-C связи 0,146 нм, что меньше чем в алканах или в алкенах.



Такое уменьшение длины ранее объясняли частичным перекрыванием p-орбиталей двух двойных связей с неполным усреднением связей в молекуле (, -сопряжение).



При рассмотрении структуры бутадиена методом МО видно, что четыре p-электрона располагаются на двух связывающих МО, а две разрыхляющих МО остаются вакантными. Первая МО (ψ_1) делокализована по всем четырем атомам углерода. Высшая заполненная МО (ВЗМО, ψ_2) имеет узло-

вую плоскость между C2 и C3. Третья МО (ψ_3) является нижней свободной МО (НСМО) и имеет две узловые плоскости, а четвертая МО (ψ_4) – три узловые плоскости.

ВЗМО и НСМО имеют определяющее значение для реализации химических свойств молекулы. Фактически ВЗМО характеризует электронодонорные свойства и определяет взаимодействие с электронодефицитными реагентами, а НСМО, соответственно, электроноакцепторные свойства и взаимодействие с нуклеофильными реагентами.

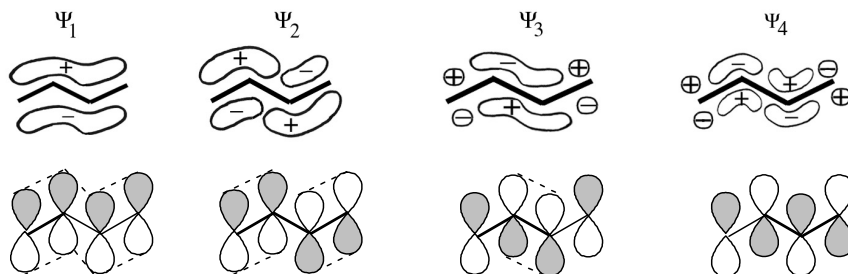


Рис. 10.1. Очертания АО и МО молекулы бутадиена-1,3

Расчеты по методу МО показывают наличие небольшой делокализации π -электронов. Порядки C1-C2 и C3-C4 связей $\sim 1,89$, а связи C2-C3 $\sim 1,47$. В дивиниле длина связей C1-C2 и C3-C4 больше, чем для двойной связи в алкенах (0,134 нм) и составляет 0,137 нм.

Сопряжение двойных связей увеличивает стабильность реальной молекулы бутадиена по сравнению с идеализированной, в которой нет взаимодействия между двумя двойными связями. Ранее было установлено, что теплоты гидрирования алкенов сходного строения почти одинаковы и составляют 113-125 кДж/моль. Для соединений с большим числом двойных связей можно было ожидать, что теплота гидрирования будет суммой теплот гидрирования индивидуальных двойных связей.

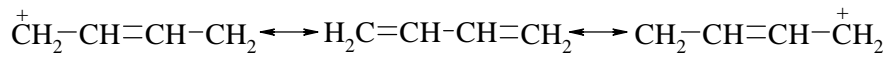
Таблица 10.1

Теплоты гидрирования диенов

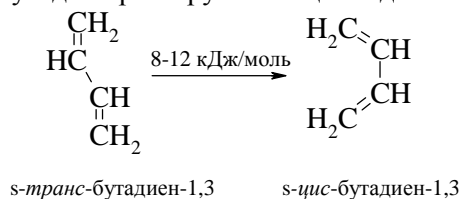
Диен	ΔH (кДж/моль)	Диен	ΔH (кДж/моль)
бутадиен-1,3	239,4	2-метилбутадиен-1,3 (изопрен)	224,7
пентадиен-1,3	226,8	2,3-диметилбутадиен-1,3	225,4
пентадиен-1,4	255,4	аллен	299,5
гексадиен-1,5	254,1		

Если проанализировать данные таблицы 10.1, то видно, что для несопряженных диенов эта аддитивность наблюдается. Уменьшенные величины теплоты гидрирования сопряженных диенов говорят об их устойчивости. Выигрыш в энергии получаемой в результате сопряжения, называется *энергией сопряжения (резонанса)*. Энергию сопряжения приравнивают к снижению энергии молекулы вследствие делокализации электронов.

Теория резонанса описывает сопряжение двойных связей в молекуле, например, 1,3-бутадиена набором следующих резонансных структур:



Даже неполная делокализация π -электронов вызывает специфическое протекание ряда реакций. Наглядным проявлением взаимодействия p -орбиталей в дивиниле служит отсутствие при обычных условиях свободного вращения вокруг C-C связи. Двойные связи расположены в “*s*-трансoidной” конформации относительно простой связи (*s* - single). Барьер вращения (инверсии) невелик и, например, в реакции Дильса-Альдера бутадиен реагирует в “*s*-цисoidной” форме.



На повышенную устойчивость сопряженных диенов указывает и то, что в тех случаях, когда это возможно, они являются основными продуктами в реакциях элиминирования.

Наличие сопряжения в молекуле бутадиена следует и из УФ-спектра. Длинноволновая полоса поглощения для этого диена находится при 217 нм и обусловлена электронным переходом с π_2 на

π^* -уровень. Для сравнения этилен поглощает свет при 187 нм. Дело в том, что сопряжение в молекуле бутадиена уменьшает расстояние между высшей занятой молекулярной орбиталью π и низшей свободной молекулярной орбиталью π^* , что, в свою очередь, уменьшает энергию возбуждения. Действительно, для соединений с несколькими сопряженными связями разность энергии между граничными орбиталями настолько мала, что молекулы поглощают свет в видимой области и по этой причине полиены представляют собой окрашенные соединения.

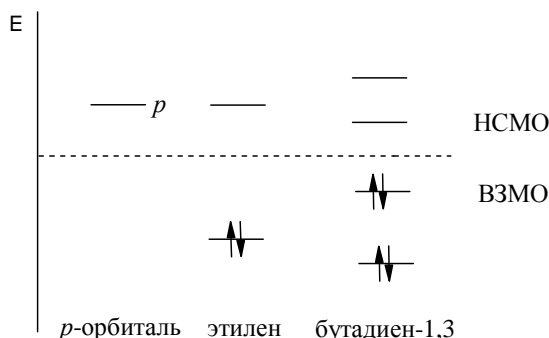
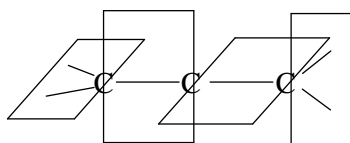


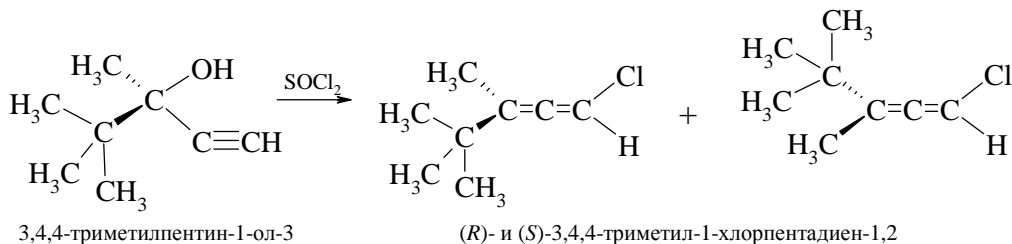
Рис. 10.2. Энергетические уровни изолированной p -орбитали и молекулярных орбиталей этилена и 1,3-бутадиена

10.1.4. Строение аллена

В молекуле аллена $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$ два атома углерода (первый и третий) находятся в состоянии sp^2 -, а один – в состоянии sp -гибридизации. Благодаря этому получается следующее расположение π -связей:



Система π -связей линейна, обе π -связи и концевые заместители расположены во взаимно перпендикулярных плоскостях. При несимметричном замещении аллены существуют в виде энантиомеров. Это явление было предсказано Я. Вант-Гоффом. Впоследствии это предположение было подтверждено синтезом оптически активных алленов в виде рацемата и с последующим разделением на оптические антиподы.



Особенностью таких энантиомеров является отсутствие в их молекулах хирального центра, но наличие оси хиральности.

10.2. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

При нормальных условиях первые представители алкадиенов (C_3 и C_4) – газы, остальные – жидкости или твердые вещества.

10.2.1. Спектроскопия диенов

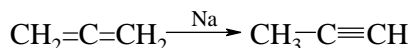
- УФ-спектроскопия.** Сопряженные диены поглощают УФ-свет в более длинноволновой части спектра (215-245 нм), чем алкены. При увеличении количества сопряженных между собой связей поглощение света смещается в видимую область, а вещества с пятью сопряженными двойными связями окрашиваются в желтый цвет.

Для алленов характерно поглощение в области 170-185 нм.

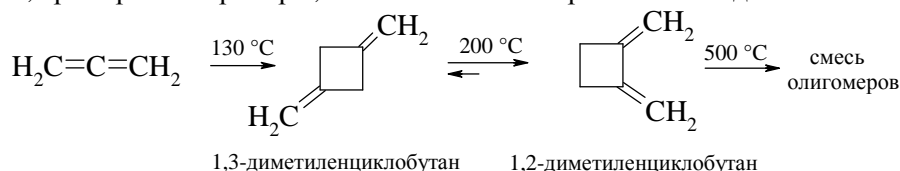
- ИК-спектроскопия.** В ИК-спектрах сопряженных полиенов появляются дополнительные полосы поглощения в области $1600\text{--}1650\text{ см}^{-1}$. Например, диены характеризуются двумя полосами, которые соответствуют валентным колебаниям $\nu_{\text{C}=\text{C}}^s\ 1600\text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{C}=\text{C}}^{\text{as}}\ 1650\text{ см}^{-1}$.

Другие аллены ведут себя аналогично, например, при гидратации диметилаллена $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$ главным продуктом реакции является 3-метилбутанон-2 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOCH}_3$.

❖ **Перегруппировка Фаворского.** При нагревании с натрием в эфире аллен перегруппировывается в метилацетилен.



❖ **Циклизация.** Аллены не отличаются сколько-нибудь заметно по реакциям от олефинов, за исключением димеризации в производные циклобутана при нагревании выше 130 °С. При этом аллен образует димеры, тримеры и тетрамеры, как было показано работами академика С. Лебедева¹:



Димеризация алленов является примером реакции *циклоприсоединения*. Наиболее характерной чертой подобных процессов является образование устойчивой циклической системы без выделения побочных продуктов, и конечное соединение является суммой ингредиентов обоих реагентов, т.е. *аддуктом*.

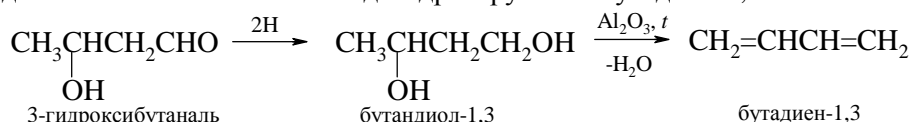
Аллены широко применяются в органическом синтезе при получении простагландинов, феромонов, витаминов, лекарственных препаратов. Они обнаружены среди метаболитов низших грибов, высших растений, а также продуктов жизнедеятельности морских гидробионтов и насекомых. Оказалось возможным также синтезировать *кумулены* – соединения, содержащие несколько кумулированных двойных связей: $\text{R}_2\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{CR}_2$.

10.4. ПОЛУЧЕНИЕ 1,3-ДИЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОВ

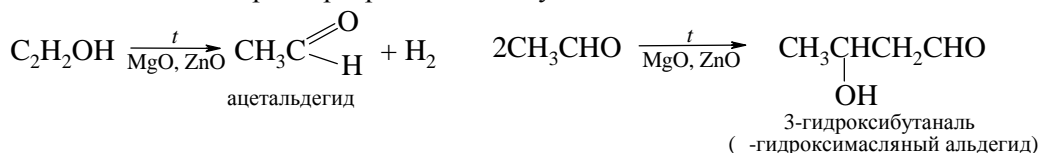
Для 1,3-диеновых углеводородов, служащих мономерами при производстве синтетического каучука, разработано много специальных способов получения. В особенности это касается двух углеводородов с сопряженными двойными связями: бутадиена-1,3 (*дивинила*) и 2-метилбутадиена-1,3 (*изопрена*).

10.4.1. Синтезы дивинила

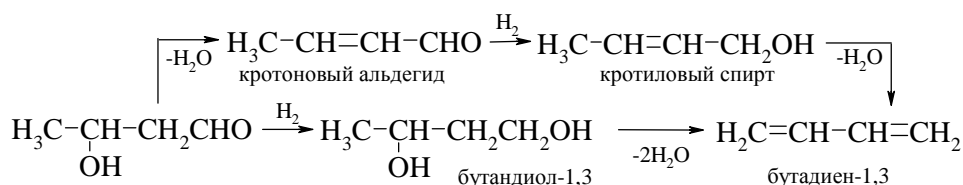
❖ **Дегидратация бутандиола-1,3.** Альдол, получаемый альдольной конденсацией двух молекул ацетальдегида в присутствии кислот или оснований, восстанавливают в –гликоль, который затем в присутствии оксида алюминия каталитически дегидратируется в бутадиен-1,3.



❖ **Метод Лебедева.** Промышленный синтез бутадиена-1,3, применявшийся в СССР начиная с 1932 г., в конечном счете, сводится к предыдущему. По этому методу пары этилового спирта пропускают при 400-500 °С над катализатором, состоящим из оксидов магния и цинка. Этот катализатор обладает свойством дегидрировать спирты и, будучи щелочным, способен вызывать альдольную конденсацию. Последующие процессы гидрирования и дегидратации катализируются тем же катализатором. Таким образом, разностороннее действие катализатора Лебедева позволяет за один проход паров этанола над катализатором превратить его в бутадиен с выходом ~20%.



¹ Лебедев С. (1874-1934) – ученик А. Фаворского. Во время Первой мировой войны путем пиролиза нефти получил толуол (завод в Баку). Изучал полимеризацию бутадиена, изобутилена. Разработал и внедрил в промышленность метод получения синтетического каучука.

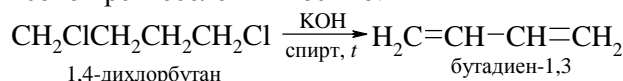


Итоговое уравнение процесса: $2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_6 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$

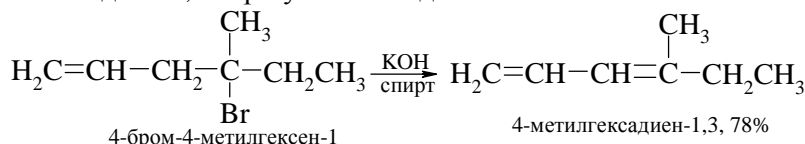
Механизм реакций был подробно изучен Ю. Гориным. Модификацией метода Лебедева является получение дивинила из ацетальдегида в присутствии сложного катализатора, обладающего одновременно дегидрирующими и дегидратирующими свойствами (оксиды магния, железа, титана, цинка на казеине).

В настоящее время этот метод не применяется, т.к. для получения бутадиена существует более дешевое сырье из нефти.

❖ **Реакции элиминирования дигалогеналканов**, сопровождающиеся образованием сопряженных диенов, отличаются высокой региоселективностью.

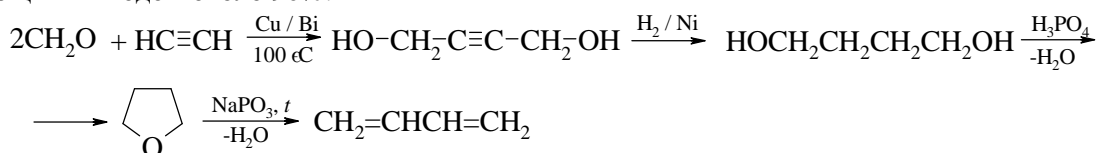


Среди продуктов реакции всегда преобладает сопряженный, т.е. более стабильный диен. Альтернативный 4-метилгексадиен-1,4 образуется в следовых количествах.



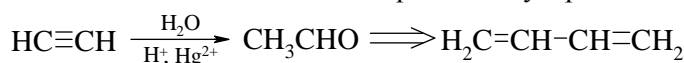
❖ **Синтезы на основе ацетилена**. Германия вследствие недостатка пищевого и отсутствия нефтегазового сырья вынуждена была развивать способы получения дивинила на основе ацетилена.

• **Метод Релле** основан на конденсации ацетилена с формальдегидом в присутствии медно-висмутового катализатора, затем гидрировании полученного бутиндиола-1,4 в бутандиол-1,4, частичной его дегидратации с фосфорной кислотой в тетрагидрофуран и полной дегидратации в бутадиен-1,3 с общим выходом около 90%.

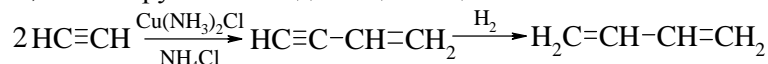


В настоящее время этот метод в основном используют для синтеза бутандиола-1,4.

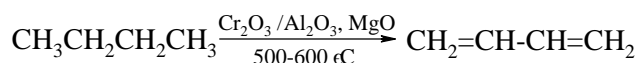
• **Синтез на основе ацетальдегида**. Во втором способе получения бутадиена, разработанном в Германии, для получения ацетальдегида использована реакция Кучерова.



• **Синтез на основе винилацетилена**. В основе третьего метода лежит избирательное восстановление винилацетилена, синтезируемого конденсацией ацетилена.



❖ **Синтезы на основе бутана и бутена**. В настоящее время диены с сопряженными двойными связями в промышленности получают из бутана – основного компонента сопутствующих газов при добыче нефти, или чаще из бутан-бутеновой фракции нефтегазового сырья, образующегося при крекинге нефти, пропуская их при высокой температуре над промотированным хромалюминиевым катализатором.



▪ В двухстадийном процессе бутан сначала при температуре 650 °С дегидрируют в бутены. После их отделения от непрореагировавшего бутана, бутены разбавляют перегретым паром и дегидрируют при 550 °С до бутадиена-1,3. Выход целевого продукта составляет 33-40%.

▪ В одностадийном процессе бутан дегидрируют в бутадиен на неподвижном катализаторе в

вакууме с контактированием до 10 мин. Выход в этом случае не превышает 14%.

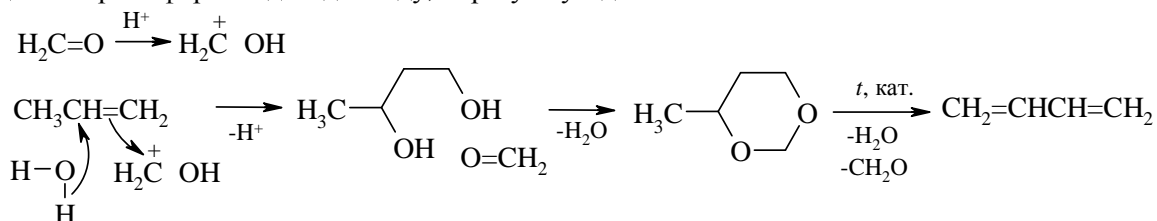
▪ Реакция дегидрирования эндотермична, поэтому процесс более эффективен, если вместо обычного дегидрирования вести *окислительное дегидрирование*. Бутены в смеси с водяным паром и горячим воздухом дегидрируют при 400-500 °С в реакторах с неподвижным слоем катализатора на основе оксидов железа.



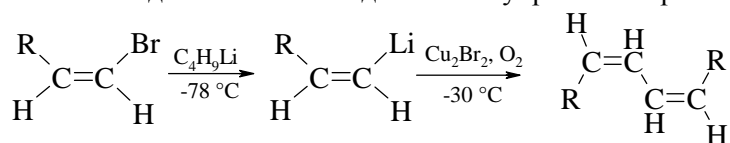
Процесс характеризуется высоким выходом (60-75%) и меньшими энергетическими затратами по сравнению с описанными выше методами.

▪ Наиболее экономично получение бутадиена из фракции C_4 путем *пиролиза* жидких и газообразных нефтепродуктов. Хотя выход целевого соединения не превышает 3-5% на исходное сырье и 12-18 % по отношению к этилену, для которого этот метод был разработан, тем не менее, за рубежом таким способом производится свыше 80 % бутадиена.

❖ **Реакция Принса.** Среди других методов следует упомянуть конденсацию пропилена с формальдегидом над кислотным катализатором. Первоначально получается 4-метил-1,3-диоксан, который далее теряет формальдегид и воду, образуя бутадиен.



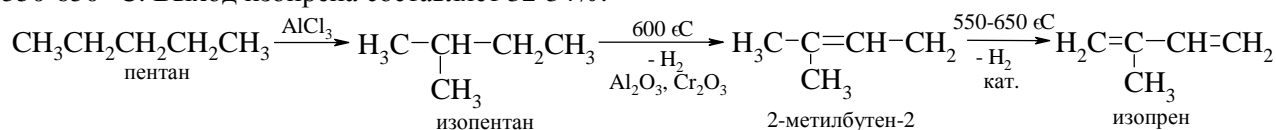
❖ **Окисление винилкупратов.** Один из современных лабораторных методов заключается в окислении винилкупратов, которые образуются как промежуточные соединения из винильных литийорганических соединений и солей одновалентной меди. Винилкупраты быстро окисляются до диенов.



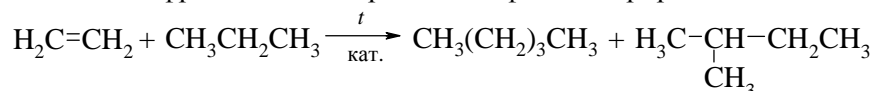
10.4.2. Синтезы изопрена

❖ **Синтезы на основе пентана.** Изопрен – гомолог бутадиена – в промышленности в настоящее время получают изомеризацией пентановой фракции продуктов переработки нефти (В. Ипатьев¹, 1897 г.).

После изомеризации изопентановую фракцию нагревают до 600 °С в кипящем слое алюмохромового катализатора и превращают в изопентены. Затем изопентены разбавляют перегретым водяным паром и дегидрируют в стационарном слое хромальцийникельфосфатного катализатора при 550-650 °С. Выход изопрена составляет 32-34%.



▪ **Пентан-изопентановая смесь** образуется также при действии кислот Льюиса (AlCl_3 , AlBr_3 , BF_3) и протонных кислот на фракцию газов крекинга нефти или природного газа.



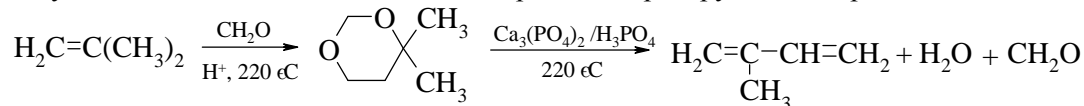
Этот процесс весьма важен с экологической точки зрения, т.к. позволяет утилизировать попутные нефтяные газы и газы крекинга.

▪ Наиболее экономичным способом производства изопрена является его выделение при *пиролизе* жидких нефтепродуктов C_5 , служащей для производства этилена. И хотя выход по этилену составляет всего 2-5%, тем не менее, в мире таким способом производят свыше 70% изопрена.

❖ **Реакция Принса.** Конденсацией изобутилена с формальдегидом в промышленности по реакции

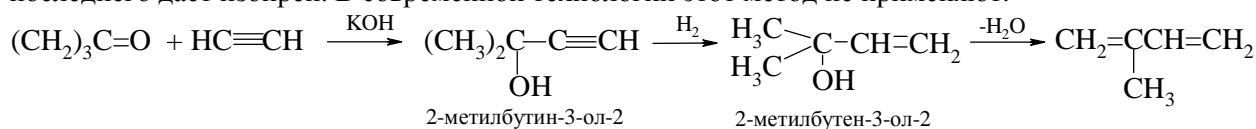
¹ Ипатьев В. (1867-1952) – русский химик-органик. Основные исследования в области каталитической органической химии.

Принса получают 4,4-диметил-1,3-диоксан, который дегидратируют в изопрен.



В качестве исходного сырья используют фракцию углеводородов C_4 с содержанием изобутилена не ниже 40-50 %.

❖ **Синтез на основе реакции Фаворского.** Изопрен можно синтезировать исходя из непредельного спирта (2-метилбутин-3-ол-2, т.н. клей Назарова¹), получаемого по реакции Фаворского, который электрохимически восстанавливают до диметилвинилкарбинола (2-метилбутен-3-ол-2). Дегидратация последнего дает изопрен. В современной технологии этот метод не применяют.



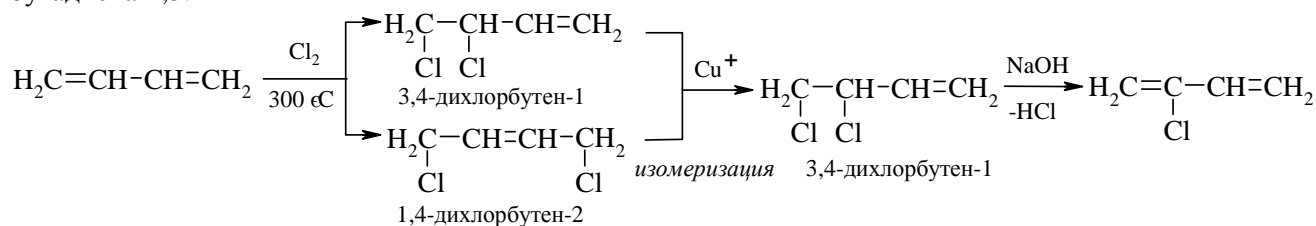
10.4.3. Синтезы хлоропрена

Близко к бутадиену и изопрену по принципам синтетических схем производство еще одного весьма важного мономера – хлоропрена.

❖ **Синтезы на основе винилацетилена.** Получение этого ключевого продукта для многих мономеров было разработано в 1932 г. Дж. Ньюлендом и У. Карозерсом. Присоединение хлороводорода протекает избирательно по тройной связи. Синтез на обеих стадиях характеризуется высокими выходами.

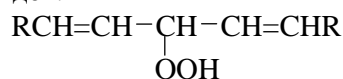


❖ **Синтезы на основе дивинила.** Более современным считается метод получения хлоропрена из бутадиена-1,3.



10.5. РЕАКЦИИ ДИЕНОВ

Как уже упоминалось, реакции диенов с изолированными связями не отличаются от поведения олефинов: присоединение происходит по обоим двойным связям, а при недостатке реагента – по одной. Следует отметить лишь особые свойства метиленовой группы в дивинилметане. Ранее уже отмечалась повышенная реакционная способность атомов водорода метильной и метиленовой групп, примыкающих к двойной связи. В соединениях с системой связей $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$ подвижность атомов водорода метиленовой группы также высока. Такие диены способны к окислению кислородом воздуха с образованием гидропероксидов.

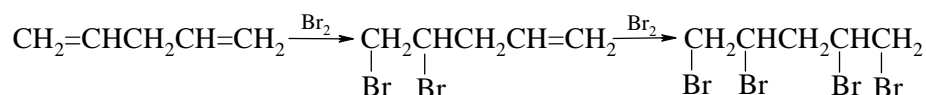


10.5.1. Реакции 1,2- и 1,4-присоединения

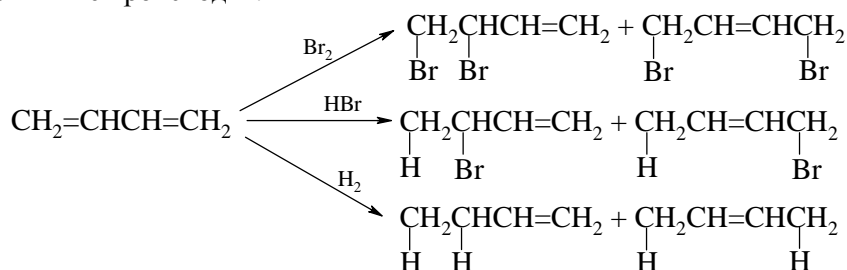
Другими свойствами обладает бутадиен-1,3, обычно называемый просто бутадиеном. В бутадиене две двойные связи находятся в сопряженном положении. Это означает, что при участии сопряженного диена в реакции присоединения оба центра ненасыщенности обычно функционируют, как единое целое, а не как изолированные двойные связи.

Если пентадиен-1,4, имеющий изолированные двойные связи, реагирует с недостатком брома по ионному механизму (A_E), то образуется ожидаемый 4,5-дибромпентен-1. Присоединение большого количества брома приводит к 1,2,4,5-тетрабромпентану.

¹ Назаров И. (1906-1957) – советский химик. Научные исследования относятся к химии ацетилена.

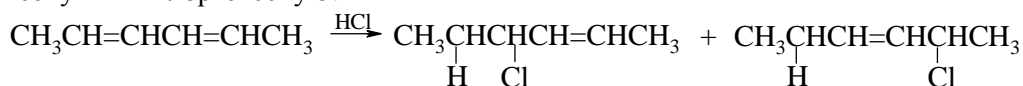


При реакции бутадиена-1,3 с одним эквивалентом брома в тех же условиях образуются не только ожидаемый продукт – 3,4-дибромбутен-1, но также и 1,4-дибромбутен-2. При действии 1 моль бромоводорода выделен не только 3-бромбутен-1, но также и 1-бромбутен-2. Восстановление водородом в момент выделения, например, при действии натрия в аммиаке или амальгамы натрия в водном спирте, приводит как к бутену-1, так и бутену-2. Дальнейшее гидрирование образовавшихся алкенов в этих условиях не происходит.

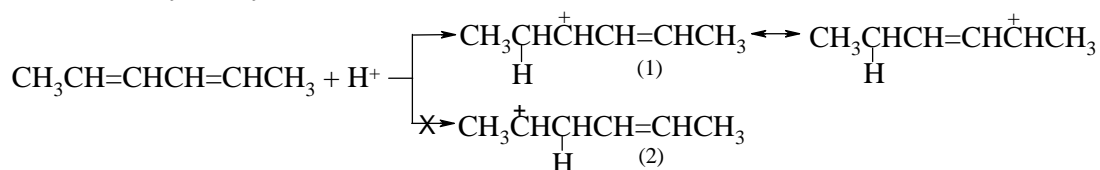


Исследование взаимодействия многих сопряженных диенов с многочисленными реагентами показало, что такое поведение характерно для сопряженных диенов – реагент может присоединяться не только к соседним углеродным атомам (*1,2-присоединение* или *прямое присоединение*), но также и к двум концам сопряженной системы (*1,4-присоединение* или *сопряженное присоединение*). На соотношение продуктов подобных реакций существенное влияние оказывает температура процесса и растворитель. Однако, в большинстве случаев продукт 1,4-присоединения образуется в большем количестве.

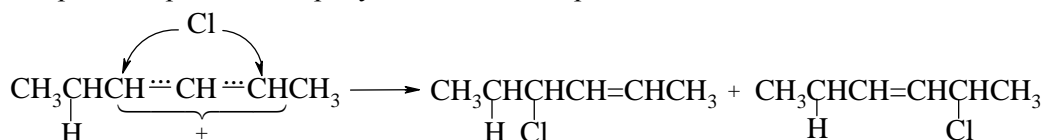
❖ **Гидрогалогенирование.** Как можно объяснить образование таких продуктов? Как известно, электрофильное присоединение протекает через наиболее устойчивый карбокатион. Применим этот принцип и для случая присоединения хлороводорода, например, к гексадиену-1,3, которое приводит к 4-хлоргексену-2 и 2-хлоргексену-3.



Присоединение протона по двойной связи приводит к образованию устойчивого *аллильного* карбокатиона (1), в котором положительный заряд делокализован за счет сопряжения с двойной связью. Аллильный карбокатион более устойчив, чем самый устойчивый третичный алкильный карбокатион. Так как реакция идет через наиболее устойчивое промежуточное соединение, то ион (2) в процессе практически не участвует.



На второй стадии происходит атака хлорид-аниона по двум атомам углерода, несущим положительный заряд, с образованием продуктов 1,2- и 1,4-присоединения.

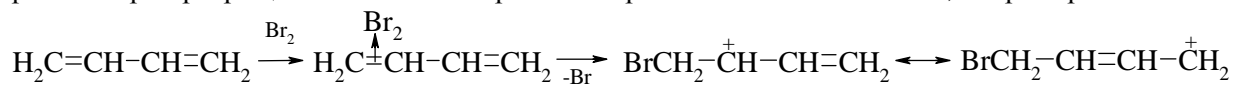


Относительные количества 1,2- и 1,4-присоединения зависят от условий проведения реакции – температуры, продолжительности процесса, природы растворителя. Продукт 1,4-присоединения термодинамически более устойчив, в то время как 1,2-присоединение протекает с большей скоростью.

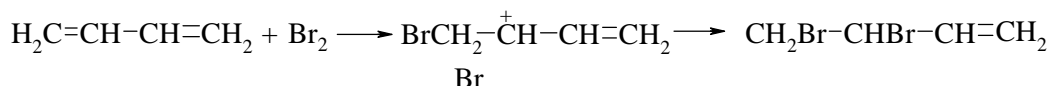
Например, если гидробромирование бутадиена проводить при -80°C , то обратная реакция дегидробромирования не происходит. В этих условиях реакция – контролируется *кинетически*, а основным продуктом будет 3-бромбутен-1 (81%). Если же температуру реакции поднять до 20°C , то наряду с прямой реакцией будет иметь место и процесс дегидробромирования и в реакционной смеси будет накапливаться 1-бромбутен-2, т.к. он согласно правилу Лебедева, как более замещенный алкен,

термодинамически более устойчив. Выход этого продукта с 19 % при -80°C увеличивается до 58%. А при проведении реакции при температуре 40°C содержание 1-бромбутена-2 достигает 85%. Таким образом, при повышенной температуре речь идет о *термодинамически контролируемой реакции*.

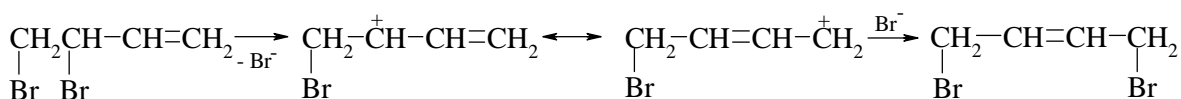
❖ **Электрофильное галогенирование.** Из приведенных выше данных следует, что электрофильное присоединение к диенам начинается с образования π -комплекса по одной из двойных связей, который быстро превращается в стабилизированный резонансом аллил-катион, например:



При низкой температуре (-80°C) бромид-анион не успевает отойти от только что образовавшегося карбокатиона и присоединяется к C2 атому, образуя 3,4-дибромбутен-1. Этот продукт образуется быстрее другого и его называют *кинетически контролируемым* продуктом реакции.



При повышении температуры до 40°C увеличивается не только скорость 1,2-присоединения, но и ионизация продукта реакции с образованием того же резонансно стабилизированного аллил-катиона и бромид-аниона, который способен присоединяться к концевому атому углерода, образуя продукт 1,4-присоединения.



Ионизация продукта 1,4-присоединения идет труднее, чем 1,2-аддукта, т.е. энергия 1,2-дибромида выше, чем 1,4-аддукта. Это объясняется тем, что двойная связь внутри цепи устойчивее, чем концевая.

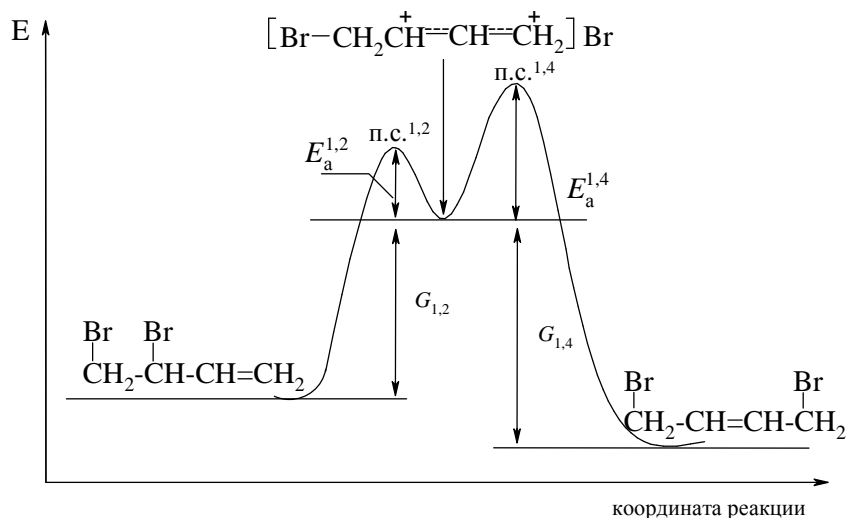


Рис. 10.3. Диаграмма реакции электрофильного бромирования бутадиена-1,3

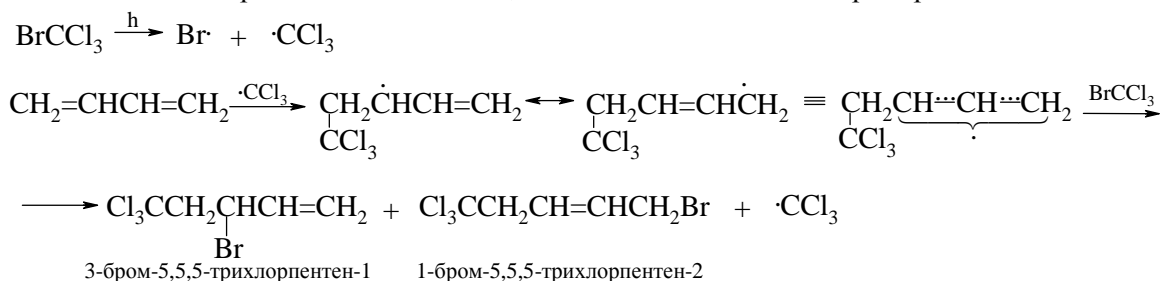
Экспериментально установлено, что 1,2-присоединение протекает при низких температурах, а 1,4-присоединение идет при более высоких. Доля продукта 1,4-присоединения также увеличивается при переходе от хлора к йоду. Так, в процессе бромирования бутадиена при -80°C получается 80% продукта 1,2-присоединения, а при $+40^\circ\text{C}$, наоборот, столько же 1,4-продукта. Продолжительное нагревание дает такой же состав смеси. Таким образом, в условиях равновесия преобладает более устойчивый 1,4-продукт, а при пониженных температурах, когда равновесие не наступило, преобладает более быстро образующийся 1,2-продукт.

Объяснить эти факты можно, рассмотрев диаграмму реакции: продукт 1,2-присоединения образуется с большей скоростью (для этого необходима меньшая энергия активации) и он *кинетически контролируем*. Но продукт 1,4-присоединения более стабилен. Поэтому в условиях равновесного процесса со временем или с повышением температуры будет накапливаться *термодинамически контролируемый* 1,4-продукт.

Реакция бромирования сопряженных диенов – один из примеров зависимости выхода конечных продуктов реакции от типа контроля – кинетического или термодинамического. Кинетический кон-

троль связан со скоростью реакции, которая определяется энергией активации, а термодинамический – со стабильностью вещества и определяется свободной энергией вещества. Например, в рассмотренной выше реакции хлорирования дивинила с целью получения хлоропрена (см. Раздел 10.4.3) процесс осуществляется в условиях кинетического контроля.

❖ **Свободно-радикальное присоединение.** Как и алкены, сопряженные диены присоединяют свободные радикалы по механизму A_R . Для свободно-радикального присоединения к сопряженным диенам характерны две особенности: они присоединяют в 1,4-положение так же, как и в положение 1,2, и они значительно более реакционноспособны, чем обычные алкены. Например:

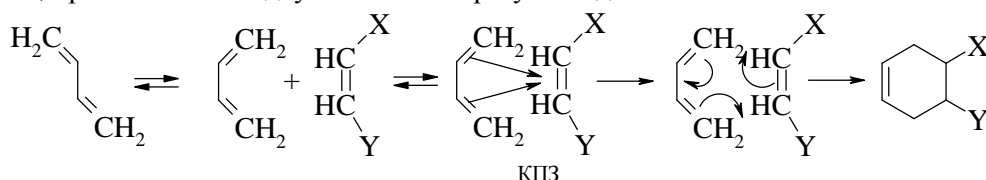


При этом преимущественно образуется продукт 1,4-присоединения, т.к. аллильный радикал должен просуществовать более длительный период времени по сравнению с аллил-катионом до столкновения с CBrCl_3 , т.е. кинетический фактор не столь существен по сравнению с электрофильным присоединением.

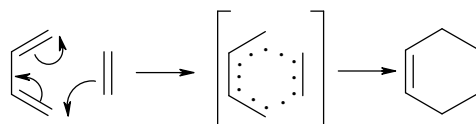
10.5.2. Реакции «диенового синтеза»

Замечательный класс реакций присоединения в 1,4-положение известен под названием «диенового синтеза» или *реакции Дильса¹-Альдера²*. В этих реакциях сопряженные диены в относительно мягких условиях и с хорошими выходами взаимодействуют с соединениями, содержащим реакционноспособную двойную связь (*диенофилами*).

Процесс протекает по схеме синхронного [4+2]-циклоприсоединения. Необходимым условием для прохождения реакции является нахождение диена в *s-цис*-конформации. Возможно, что в качестве интермедиата выступает *комплекс с переносом заряда* (КПЗ), в котором диен выполняет функцию донора электронов, а алкен – акцептора. Образование продукта реакции связано с перераспределением электронов, при этом за счет двух π -связей образуются две новые σ -связи.



С другой точки зрения реакции диенового синтеза не сопровождаются образованием промежуточных соединений, а само взаимодействие происходит как согласованный процесс с образованием переходного состояния, в котором одна σ -связь и две π -связи формируются синхронно с разрывом трех π -связей.



Согласованные реакции, протекающие через образование циклического переходного состояния, называются *перициклическими* процессами.

Долгое время ничего не было известно о механизме реакций диенового синтеза и их даже называли реакциями без механизма. И только в 1965 г. Р. Вудворд³ и Р. Хофман⁴ на основании собственных исследований дали объяснение этому феномену, которое известно как *правило сохранения*

¹ Дильс О. (1876-1954) – немецкий химик-органик. Исследования в области органического синтеза, в т.ч. стероидов и диенов. Лауреат Нобелевской премии 1950 г. (совместно с К. Альдером).

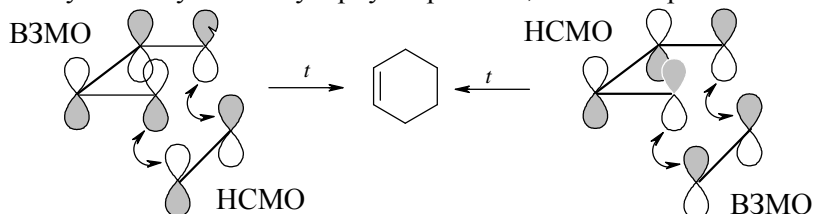
² Альдер К. (1902-1956) – немецкий химик-органик. Ученик О. Дильса. Основные работы в области диенового синтеза.

³ Вудворд Р. (1917-1979) – американский химик. Фундаментальные работы по органическому синтезу, в т.ч. таких сложных природных соединений как хинин, холестерин, стрихнин, хлорофилл, витамин В₁₂. Нобелевская премия 1965 г.

⁴ Хофман (Гофман) Р. (р.1937 г.) – американский химик. Основные исследования посвящены механизмам химических реакций, в частности, реакций циклоприсоединения. Нобелевская премия 1981 г.

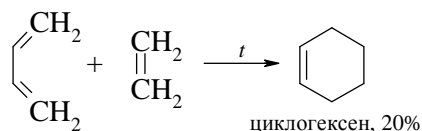
орбитальной симметрии Вудворда-Хофмана. Оно гласит, что возможность легкого прохождения согласованных реакций определяется правилами орбитальной симметрии: реализуются лишь те реакции, в которых симметрия граничных орбиталей – ВЗМО диена и НСМО алкена или наоборот НСМО диена и ВЗМО алкена совпадает. Симметрия граничных орбиталей определяет стереохимию полученных соединений.

В диеновом синтезе максимальное перекрывание орбиталей осуществляется при термической активации системы. При этом π -электроны молекулы этилена переходят на низшую свободную орбиталь, а диена – на высшую занятую молекулярную орбиталь, или наоборот.



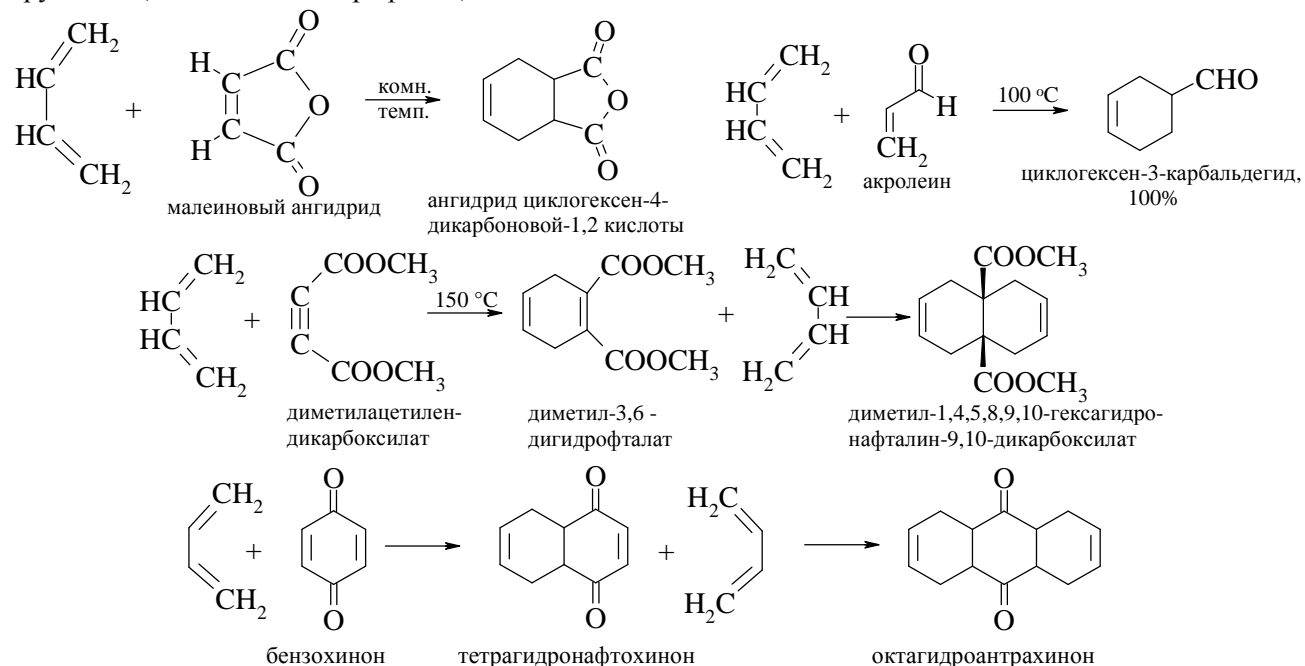
К реакциям, к которым применимо правило орбитальной ориентации Вудворда-Хофмана, также относится и циклизация сопряженных диенов, подробно рассмотренная в главе 11 «Циклоалканы».

- **Простейшей реакцией** этого типа является синтез на основе бутадиена и этилена с образованием циклогексена. Реакция идет с трудом при повышенной температуре $\sim 200^\circ\text{C}$ и высоком давлении (200-400 атм), выход продукта реакции при этом невелик, т.к. молекула диенофила не активирована.

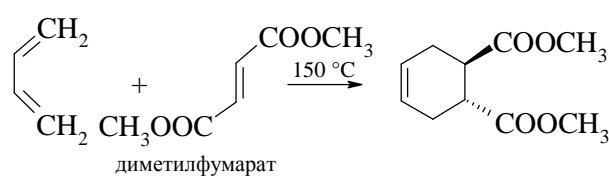
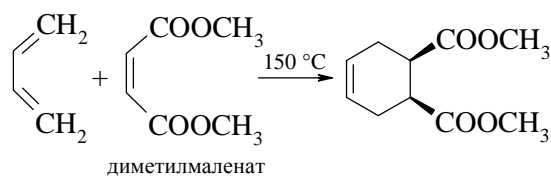


- **В качестве диенофилов** применяются различные соединения, содержащие не только связи $\text{C}=\text{C}$, но и связи $\text{C}-\text{C}$ или $\text{N}=\text{N}$. Хорошие результаты дают диенофилы, у которых двойная связь активирована электронакцепторными заместителями. К классическим диенофилам относятся малеиновый ангидрид, акролеин, акрилонитрил, эфиры ацетилендикарбоновой кислоты, 1,4-хиноны, кротоновый альдегид и др. В этих случаях реакции протекают количественно и при комнатной температуре или слабом нагревании.

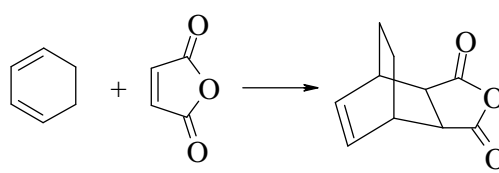
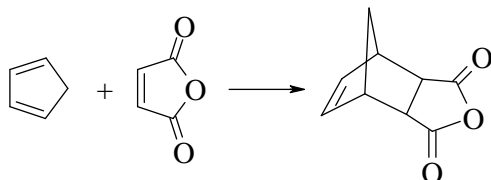
В качестве диенов обычно используют бутадиен и его производные, замещенные различными группами (метил, этил, хлор, фенил).



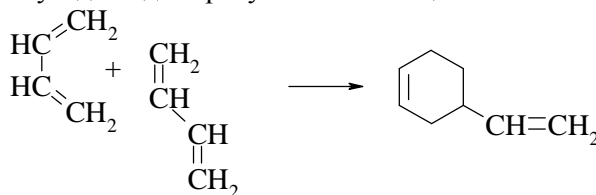
- В диеновом синтезе имеет место **син-(цис)-присоединение**, причем в аддукте оба синтона сохраняют исходную конфигурацию. Действительно в синтезах с малеиновой и фумаровой кислотами образуются диастереомеры эфиров циклогексен-4-дикарбоновых-1,2 кислот.



- **Синтез мостиковых соединений.** Использование в синтезе Дильса-Альдера в качестве диеновой компоненты цикlopentadiена или циклогексадиена приводит к мостиковым циклическим соединениям.

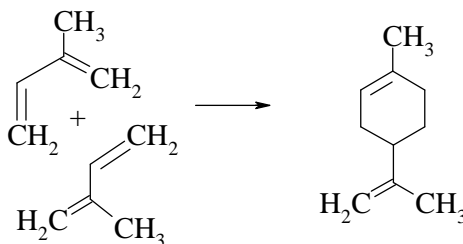


- **Димеризация диенов.** Бутадиен димеризуется в винилциклогексен при 180 °С (С. Лебедев).



Это типичная реакция циклоприсоединения, где одна молекула в *s*-цисоидной конформации, выступая в качестве диена, реагирует по положениям 1 и 4, а вторая в *s*-трансoidной форме, служит диенофилом и реагирует по положениям 1 и 2.

- В реакции димеризации могут вступать молекулы и других диенов. Так димеризацией изопрена можно получить терпен *лимонен*.



10.5.3. Реакции полимеризации

Алкены и диены являются исходным сырьем для получения полимеров. Это одна из важнейших областей их применения. Значение и масштабы мирового производства непрерывно растут. Поэтому реакции полимеризации заслуживают отдельного рассмотрения.

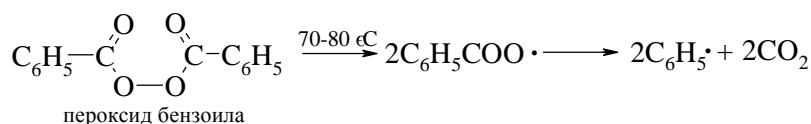
➤ **Полимеры** – высокомолекулярные соединения, состоящие из повторяющихся простых звеньев – мономеров.

Полимеры обладают такими физико-химическими, гигиеническими и другими свойствами, которых может не быть в традиционных природных материалах. В настоящее время химия позволяет в ряде случаев получать полимеры с заданными свойствами. Тем самым предопределяется их место в жизни человека и научно-техническом прогрессе.

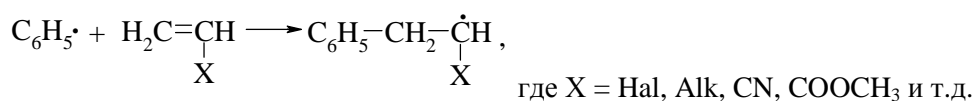
Полимеры, получаемые на основе олефинов, называются *полиолефинами*. В зависимости от механизма реакции различают *радикальную*, *катионную*, *анионную* и *координационную* полимеризацию. Все эти реакции являются цепными, однако, в отличие от классических цепных процессов приводят к образованию полимерных молекул. Такой результат связан с тем, что в ходе реакции активный центр не передается на другую молекулу, как это обычно имеет место, а остается на той же частице, которая вследствие присоединения новых молекул мономера постоянно увеличивает свой размер.

❖ **Радикальная полимеризация** применяется чаще всего и изучена наиболее подробно. В качестве мономеров используют этилен, пропилен, тетрафторэтилен, трифторэтилен, стирол, винилхлорид, винилацетат, метилакрилат, метилметакрилат, акрилонитрил и др.

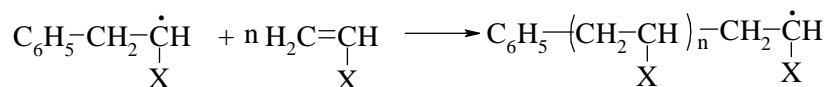
- Процесс полимеризации начинается с *инициирования* реакции. Для иницирования используют вещества, способные в определенных условиях (нагревание, облучение и т.д.) образовывать радикальные частицы - *инициаторы*. К ним относят пероксиды, азосоединения, например:



Взаимодействие радикала с первой молекулой мономера относится к стадии иницирования.

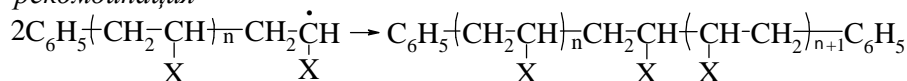


- Далее следует *рост* цепи.

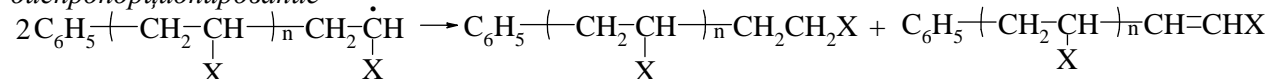


- Обрыв цепи* осуществляется вследствие рекомбинации, диспропорционирования или передачи цепи на другое соединение, например:

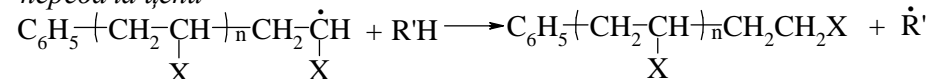
рекомбинация



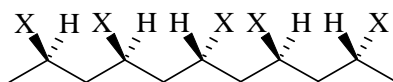
диспропорционирование



передача цепи



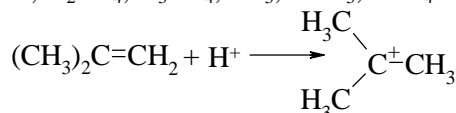
Методом радикальной полимеризации этилена в присутствии пероксидов, при повышенной температуре и давлении получают *полиэтилен высокого давления*. Радикальной полимеризацией производных этилена, содержащих заместитель при двойной связи, получают ряд широко используемых полимеров, обладающих ценными свойствами. Такие полимеры относятся к *атактическим*. В них заместитель X располагается хаотически относительно плоскости, в которой может быть расположена зигзагообразная цепь полимера. Их характеризует малая степень кристалличности, и вследствие пониженных межмолекулярных взаимодействий такие полимеры обладают малой прочностью и высокой пластичностью.



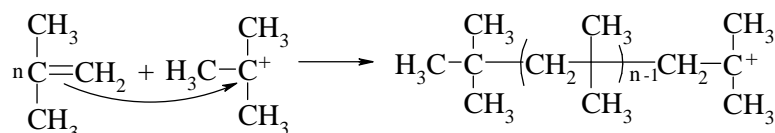
структура атактического полимера

❖ **Катионная полимеризация** идет по механизму электрофильного присоединения. Она протекает легко при наличии в мономерах электронодонорных заместителей. Инициаторами служат протонные кислоты и кислоты Льюиса, например: HF, H₂SO₄, H₃PO₄, BF₃, AlCl₃, TiCl₄ и другие.

- Иницирование* цепи начинается с образования карбкатиона.



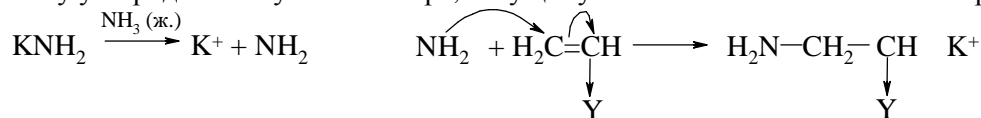
- Затем следует *рост* цепи.



- Обрыв цепи* может произойти за счет присоединения к карбкатионному центру нуклеофила или путем выброса протона с образованием терминальной (концевой) двойной связи.

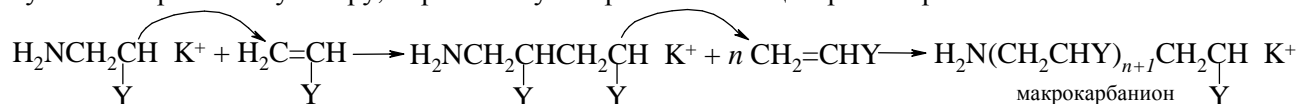
❖ **Анионная полимеризация** начинается с образования карбаниона. Анионной полимеризации подвергаются мономеры, несущие электроноакцепторные заместители, такие как акрилонитрил, сложные эфиры акриловой и метакриловой кислот, диены и т.д. По способности к анионной полимеризации непредельные соединения располагаются в такой ряд: акрилонитрил > метакрилонитрил > метилметакрилат > бутадиен-1,3.

▪ Для *инициирования* реакции полимеризации применяют основания, достаточно сильные для того чтобы генерировать карбанион после присоединения к двойной связи. Инициаторы анионной полимеризации иногда способны в растворах диссоциировать с образованием аниона, который присоединяется к атому углерода молекулы мономера, несущему частичный положительный заряд.

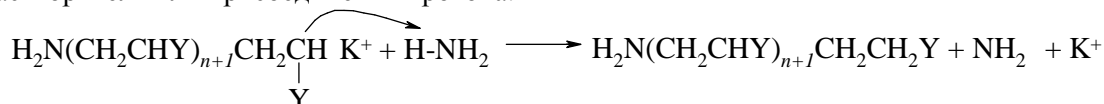


Инициаторами могут быть, например, амиды щелочных металлов, их гидриды, металлоорганические соединения, щелочные металлы и др. Обычно такое присоединение происходит без предварительной диссоциации инициирующего реагента.

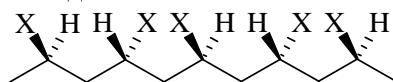
▪ *Рост цепи* происходит аналогично катионной полимеризации путем внедрения новых молекул мономера в ионную пару, образованную карбанионным центром и противоионом.



▪ *Обрыв цепи* может происходить в результате реакции переноса реакционного центра на молекулу растворителя или присоединения протона.



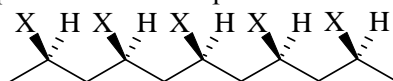
Методами анионной полимеризации часто можно получить т.н. стереорегулярные полимеры *изотактического* строения, в которых заместители располагаются по одну сторону цепи, находящейся в зигзагообразной конформации, и *синдиотактического* строения, в этом случае заместители располагаются попеременно то по одну, то по другую сторону полимерной цепи. Такие стереорегулярные полимеры обладают более ценными физико-химическими качествами по сравнению с нерегулярными атактическими полимерами. В частности, они обладают большей плотностью и более кристалличны. Таким методом в настоящее время получают полиэтилен низкого давления, полипропилен, полистирол, полиакрилонитрил и т.д.



структура синдиотактического полимера

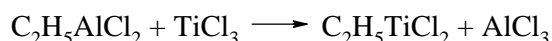
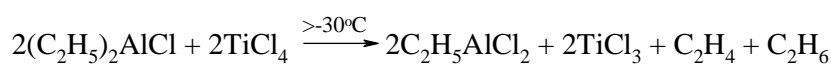
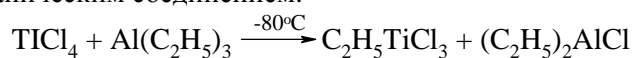
❖ **Координационная полимеризация.** Наиболее эффективным методом синтеза стереорегулярных полимеров является т.н. *стереоспецифическая* или *координационная* полимеризация с использованием катализаторов Циглера-Натта. Такие катализаторы образуются при смешивании металлоорганических соединений металлов I-III групп Периодической системы (например, триэтилалюминия) и соединений d-металлов, например, хлорида титана(IV). Полимеризация по методу Циглера-Натта приводит к образованию полимеров, характеризующихся высокой степенью стереорегулярности и, соответственно, хорошими механическими свойствами.

Катализаторы Циглера-Натта подразделяют на *гомогенные* или *растворимые* – на них образуются синдиотактические полимеры, и *гетерогенные* или *нерастворимые* – с их помощью получают *изотактические* полимеры, в которых заместители расположены по одну сторону плоскости цепи.



структура изотактического полимера

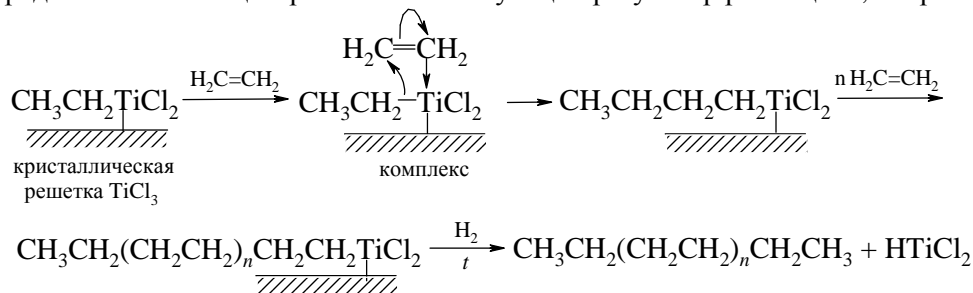
Механизм такой полимеризации сложен и еще не установлен до конца. При смешивании компонентов каталитической системы проходит алкилирование и восстановление производного d-металла металлоорганическим соединением.



Активным центром при изотактической полимеризации выступает алкилированный и окру-

женный хлоридными лигандами атом титана со степенью окисления +3, находящийся на поверхности кристалла TiCl_3 . Мономер предварительно координируется по активному центру за счет образования π -связи с атомом титана. Такая координация приводит к поляризации двойной связи и увеличению электрофильности наиболее замещенного sp^2 -гибридного атома углерода.

Алкилирование этого атома углеводородным радикалом при атоме титана сопровождается разрывом двойной связи C=C и связи Ti-C и образованием новой связи между наименее разветвленным атомом углерода мономера и атомом титана. В результате такого алкилирования полимерная цепь перемещается в новое положение возле атома титана и увеличивается на один мономерный остаток. Далее процесс полимеризации продолжается по вышеприведенной схеме. Обрыв цепи возможен путем передачи активного центра на соответствующий регулятор роста цепи, например, водород.

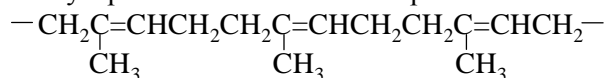


За исследования металлоорганических катализаторов, разработку и внедрение процессов координационной химии К. Циглер и Д. Натта были удостоены в 1963 г. Нобелевской премии.

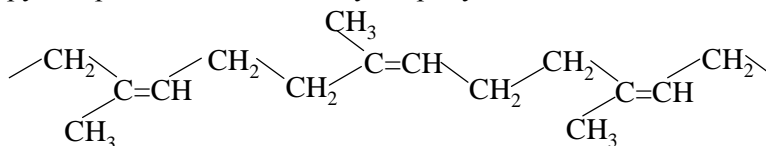
10.6. КАУЧУК

10.6.1. Природный каучук

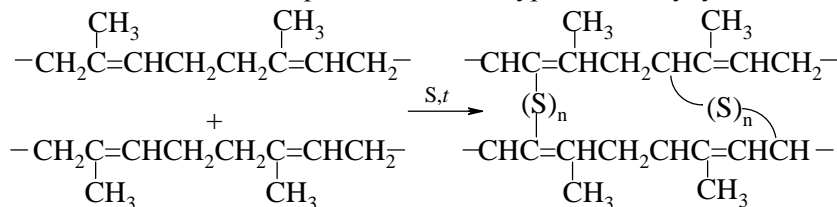
Каучук представляет собой высокомолекулярный непредельный углеводород состава $(\text{C}_5\text{H}_8)_n$. Его основное количество получают из млечного сока гевеи бразильской (*Hevea brasiliensis*), где его содержание достигает 50%. Молекулярная масса этого полимера колеблется в пределах 150-500 тыс. Да.



Методом рентгеноструктурного анализа установлено *цис*-строение изопреноидной цепи, при котором метиленовые группы расположены по одну сторону от двойной связи:



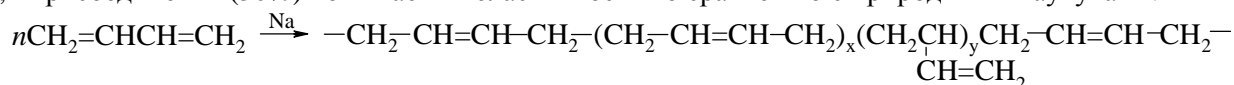
- Гуттаперча имеет в три раза более короткие цепи и *транс*-конфигурацию двойных связей.
- Двойные связи в молекуле каучука играют большую роль, поскольку они обуславливают реакционную способность водорода в аллильном положении; их наличие позволяет проводить вулканизацию с помощью серы. Эти поперечные связи придают вулканизированному каучуку эластичность и прочность и избавляют от липкости, которой обладает натуральный каучук.



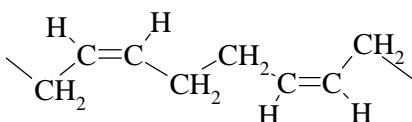
10.6.2. Синтетический каучук

Важнейшей в практическом плане реакций 1,3-диенов, несомненно, является полимеризация, которая может осуществляться по радикальному, анионному, катионному и анионно-радикальному механизмам. В зависимости от условий проведения реакции и типа полимеризации диены могут реагировать по положениям 1,2- или 1,4- или обоими способами одновременно. Кроме бутадиена в качестве мономеров широко используют изопрен, хлоропрен и смеси бутадиена с различными алкенами, такими как стирол, акрилонитрил, изобутилен и пропилен. В результате получают *синтетические каучуки* (СК). Рассмотрим наиболее важные из них.

- **Бутадиеновые каучуки.** Впервые были получены в 1931 г. С. Лебедевым при помощи анионной полимеризации бутадиена. Они были известны в СССР под названием СК-каучуки, а в Германии – Буна. В методе Лебедева инициатором полимеризации был металлический натрий, на поверхности которого происходила адсорбция и полимеризация бутадиена-1,3. Малое содержание в них звеньев 1,4-присоединения (30%) понижает их эластичность по сравнению с природными каучуками.



- В условиях реакции Циглера-Натта удается синтезировать *цис*-1,4-полибутадиен (*стереорегулярный бутадиеновый каучук*), свободный от упомянутых недостатков и по свойствам напоминающий натуральный каучук. В СССР производство такого каучука было организовано в 1956 г.

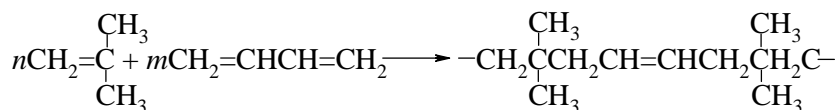


- Сополимер бутадиена-1,3 (3 части) со стиролом (1 часть) при радикальной полимеризации дает каучук СКС (*бутадиен-стирольный каучук*), который используется для изготовления шин.



- Сополимер бутадиена-1,3 с акрилонитрилом в тех же условиях превращается в *бутадиеннитрильный каучук*, устойчивый к маслам, бензинам и к истиранию.

- **Бутилкаучук** – сополимер бутадиена и изобутилена – получается низкотемпературной ионной полимеризацией в присутствии фторида бора(III). Обладает высокой химической стойкостью и газонепроницаемостью, является хорошим изолятором для проводов и кабелей. Он термостоек и газонепроницаем.



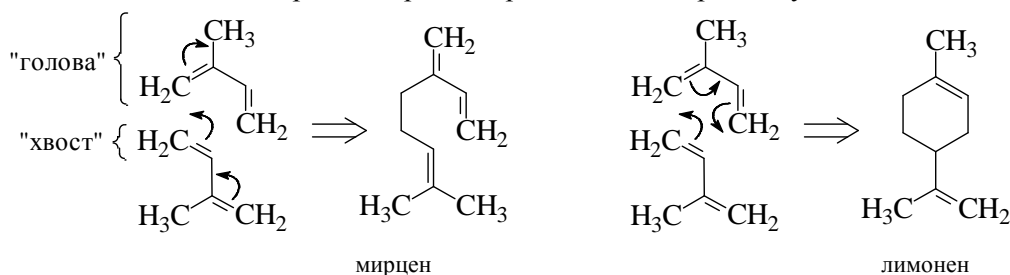
- Аналог изопрена – хлоропрен (2-хлорбутадиен-1,3) – легко полимеризуется в *хлоропреновый каучук*, отличающийся бензостойкостью.

- **Изопреновый каучук.** Применение катализаторов Циглера-Натта позволило в промышленных масштабах проводить синтез стереорегулярного полиизопрена, не уступающего по своим свойствам природному каучуку. В СССР первый такой каучук (под маркой СКИ-3) был выпущен в 1963 г.

10.7. ТЕРПЕНЫ АЦИКЛИЧЕСКОГО РЯДА

Класс биологически активных соединений *терпенов* отличается большим разнообразием структур, широким распространением в природе и разнообразным физиологическим действием. К терпенам, в частности, относятся природные гликозиды (*сапонины*), растительные пигменты, продукты смолы хвойных деревьев, компоненты эфирных масел.

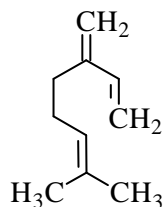
В природе встречаются ациклические терпены и циклические терпены с различным числом колец. Наряду с терпенами чисто углеводородной природы известны и их кислородные производные, называемые *терпеноидами*. Объединяет эти соединения то, что углеродный скелет большинства из них можно рассматривать как продукт соединения нескольких молекул изопрена (C_5), поэтому терпены иначе называют *изопреноидами*. Л. Ружичка сформулировал «*изопреновое правило*», по которому формальная конденсация изопрена в терпены происходит по принципу «голова» к «хвосту».



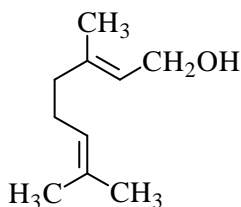
По количеству изопреновых звеньев терпены подразделяют на *монотерпены* (два изопреновых

звена – C_{10}), *сесквитерпены* (три изопреновых звена – C_{15}), *дитерпены* (четыре изопреновых звена – C_{20}), *тритерпены* (шесть изопреновых звеньев – C_{30}), *тетратерпены* (восемь изопреновых звеньев – C_{40}) и *полиизопрены* (каучук и гуттаперча – $[C_5]_n$).

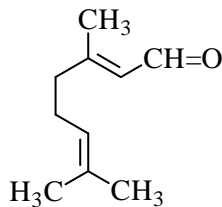
❖ **Ациклические терпены.** Большое количества ациклических изопреноидов находится в растениях и обладают приятным запахом («эфирные масла»). Примерами таких соединений могут послужить мирцен (входит в состав масла хмеля и благородного лавра), гераниол (масло розы и герани), цитраль (масло лимона и др. citrusовых), линалоол (линальное, кориандровое, лавандовое масла).



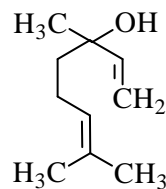
мирцен



гераниол



цитраль



линалоол

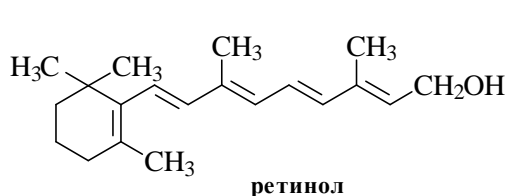
10.8. ВИТАМИНЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИЕНОВУЮ ЦЕПЬ

Некоторые витамины, относящиеся к группе жирорастворимых витаминов, содержат в своей структуре полиеновые фрагменты. К ним, в частности, относятся витамины А, К и Q.

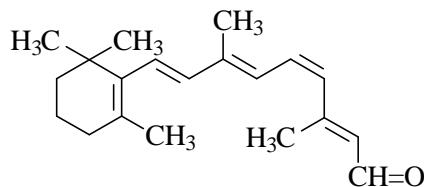
❖ **Витамин A_1 (ретинол)** содержится в печени морских животных и рыб, а также образуется в организме человека в результате окислительного расщепления *каротина*, который находится в овощах и фруктах (морковь, красный перец). Витамин А необходим для нормального зрения, т.к. его альдегидная форма (11-*цис*-ретиноаль) входит в состав *родопсина* – светочувствительного белка зрительных клеток.



-каротин

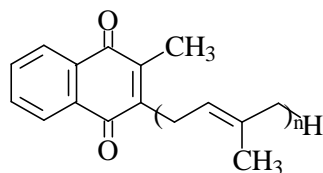
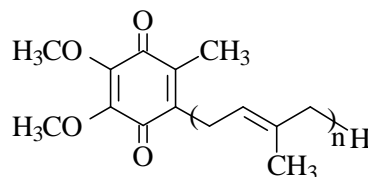


ретинол



11-цис-ретиноаль

❖ **Витамины К** – витамины коагуляции, необходимые для нормальной свертываемости крови. К ним, в частности, относятся *менахины* (витамины K_2), которые образуются в организме человека микрофлорой кишечника, а у животных – печенью. Ациклический фрагмент этого витамина представляет собой полиизопреновую цепь.

витамин K_2 ($n=4-9$)убихиноны Q_{6-10} ($n=6-10$)

❖ **Витамины Q (убихиноны).** Витамины группы Q повсеместно распространены в живых объектах (*убихинон* – с лат. вездесущий). В основе структуры этих соединений лежит метилдиметокси-*n*-бензохинон, к которому присоединено от 6 до 10 изопреноидных звеньев. Количество изопреноидных звеньев отражается в названии убихинона Q цифровым индексом. Главная биохимическая функция витамина – участие в процессах дыхания, в частности в окислительно-восстановительных реакциях, в которых убихиноны являются посредниками в транспорте электронов.

Глава 11

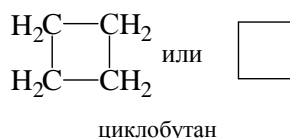
ЦИКЛОАЛКАНЫ

Углеводородные цепи обладают способностью замыкаться, образуя циклические производные. Неароматические циклические углеводороды объединяют в класс *алициклических* соединений. По количеству циклов циклоалканы подразделяют на моно-, би- и полициклические соединения.

Из группы би- и полициклических углеводородов выделяют:

- *спираны* – соединения, в которых для двух соседних циклов существует только один общий атом;
- *конденсированные циклоалканы* – системы циклов, в которых для двух соседних колец существует два общих атома;
- *мостиковые углеводороды* – циклические соединения, в которых два кольца соединены «мостиком» из одного или более атомов;
- *каркасные (полиэдрические) углеводороды* – полициклические соединения объемного строения, в которых каждый цикл связан с соседними двумя и более общими атомами.

Моноциклические алифатические углеводороды



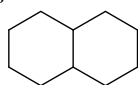
Би- и полициклические углеводороды

спираны



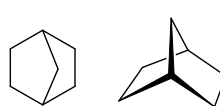
спиро[2.4]гептан

*конденсированные
циклоалканы*



бицикло[4.4.0]декан (декалин)

мостиковые углеводороды



бицикло[2.2.1]гептан (норборнан)

*каркасные
углеводороды*



адамантан

Наиболее глубоко изучены и имеют большее практическое значение моноциклоалканы, которым в данной главе будет уделено основное внимание.

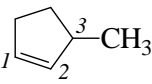
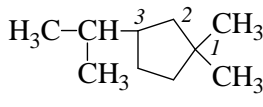
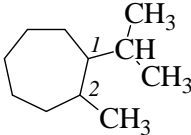
11.1. МОНОЦИКЛИЧЕСКИЕ АЛИФАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Моноциклоалканы отвечают общей формуле C_nH_{2n} , следовательно, они структурно изомерны алкенам. Родоначальник гомологического ряда: C_3H_6 – циклопропан.

В отличие от ранее рассмотренных классов углеводородов первый представитель моноциклоалканов – циклопропан не является типичным представителем этого класса органических соединений. Более того, и для других представителей моноциклических алифатических углеводородов существуют существенные отличия в свойствах и способах получения, зависящие от размера цикла. Поэтому моноциклоалканы подразделяют на *малые* циклы (C_3 и C_4), *обычные* циклы ($\text{C}_5 - \text{C}_7$), *средние* циклы ($\text{C}_8 - \text{C}_{11}$) и *большие* циклы или иначе *макроциклы* (C_{12}).

11.1.1. Номенклатура

Название циклоалканов строится из названия алкана с соответствующим количеством углеродных атомов с добавлением приставки **цикло-**. При построении названия замещенных циклоалканов за основу выбирается циклическая система. Цикл нумеруется так, чтобы минимальные номера получили атомы углерода с заместителями (правило «минимальных локантов»). При равенстве вариантов минимальный номер присваивают первому по алфавиту заместителю. При наличии кратных связей в цикле соблюдаются правила номенклатуры для непредельных соединений (см. Главу 8 «Алкены. Номенклатура»).

 <p>3-метилциклопентен</p> <p>Нумерация начинается от двойной связи.</p>	 <p>3-изопропил-1,1- диметилциклопентан</p> <p>Заместители должны получить минимальные локанты (1,1,3 < 1,3,3).</p>	 <p>1-изопропил-2-метилциклогептан</p> <p>Минимальный локант присвоен первому по алфавиту заместителю.</p>
---	---	---

11.1.2. Физические свойства


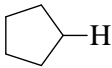
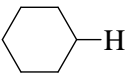
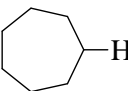
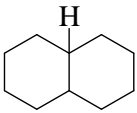
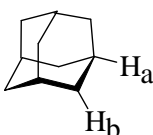
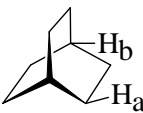
Моноциклоалканы имеют несколько более высокую температуру плавления и температуру кипения по сравнению с соответствующими ациклическими соединениями. Меньшая конформационная подвижность циклических углеводородов облегчает их укладку в кристаллы. В тоже время, в отличие от алканов для циклоалканов нет плавности в изменении физических свойств. Например, циклододекан ($C_{12}H_{24}$) имеет более высокую температуру плавления по сравнению с циклоундеканом ($C_{11}H_{22}$) и циклотридеканом ($C_{13}H_{26}$).

- **ИК-спектроскопия.** В ИК-спектрах циклоалканов отсутствуют полосы поглощения с частотой $\sim 1380 \text{ см}^{-1}$, характерные для деформационных колебаний связей С-Н метильных групп. Метиленовые группы характеризуются полосами поглощения в области $2850\text{--}2920$ и 1460 см^{-1} , относящиеся, соответственно, к валентным и деформационным колебаниям.

Особые свойства циклопропана подтверждает наличие валентных колебаний связей С-Н 3050 см^{-1} , которые обычно свойственны алкенам.

- **Масс-спектрометрия.** Для циклоалканов характерно образование молекулярного иона M^+ . При фрагментации обычно теряется молекула этилена и образуется пик $[M - C_2H_4]^+$. Дальнейшая фрагментация сложна и малоинформативна.

- **ПМР-спектроскопия.** В ПМР-спектрах циклоалканов сигналы протонов метиленовой группы находятся в области $1,4 - 1,8$ м.д. Ярким исключением является циклопропан, у которого протоны имеют химический сдвиг $0,22$ м.д. Также следует отметить случайную эквивалентность протонов в адамантане – разные по химической природе протоны имеют одинаковый химический сдвиг. Примеры химических сдвигов протонов различных циклоалканов приведены ниже.

						
1,96	1,51 м.д.	1,44 м.д.	1,54 м.д.	1,4 м.д.	1,78 м.д. (a, b)	1,51 (a), 2,1 м.д. (b)

11.1.3. Строение циклопропана

При определении теплоты сгорания циклоалканов с различным размером цикла было определено, что в расчете на одну метиленовую группу наибольшая теплота сгорания у циклопропана, а затем у циклобутана. Остальные циклоалканы имеют близкое значение теплоты сгорания в расчете на группу CH_2 , правда, у циклогексана эта величина наименьшая.

Таблица 11.1

Теплота сгорания и энергия напряжения циклоалканов $(CH_2)_n$

n	3	4	5	6	7	8
- H / CH_2 (кДж/моль)	697	686	664	659	662	663
Энергия напряжения / CH_2 * (кДж/моль)	38	27	5	0	3	4
Общая энергия напряжения ** (кДж/моль)	114	108	25	0	21	32

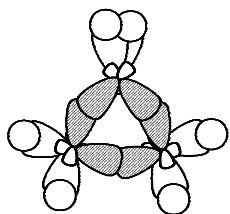
* Разница между теплотами сгорания циклана и теплотой сгорания наименее напряженного циклогексана в расчете на группу CH_2 .

** Энергия напряжения в расчете на группу CH_2 , умноженная на количество групп CH_2 .

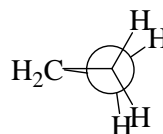
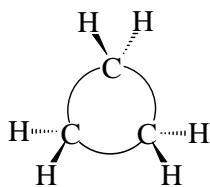
Бóльшие теплоты сгорания у циклопропана и циклобутана вполне естественно объясняются бóльшей внутренней энергией. Факторы, повышающие внутреннюю энергию молекулы, называют *напряжением*. Расчеты, представленные в таблице 11.1, свидетельствуют о большой энергии напря-

жения в молекулах циклопропана и циклобутана. Ранее (см. Главу 6 «Изомерия») обсуждалось, что в малых циклах реализуется угловое и торсионное напряжение, которые объясняются взаимным отталкиванием, соответственно, при уменьшении угла между электронными облаками одного атома углерода и сближении в пространстве электронных облаков двух соседних атомов углерода.

В правильном треугольнике внутренний угол равен 60° . В молекуле циклопропана такой угол между С-С связями невозможен для атомов углерода в sp^3 -гибридизации с валентным углом $109^\circ 28'$. Образование С-С связей происходит по кривой вне линии соединяющей центры атомов, при этом не достигается максимального перекрывания атомных орбиталей. Такие σ -подобные связи, в которых отсутствует круговая симметрия, называют σ -связями или «банановыми связями».



«банановые» связи в циклопропане



проекция Ньюмена для циклопропана

Реальный угол между С-С связями $\sim 106^\circ$, а угол между двумя С-Н связями одного атома углерода ~ 116 – 118° . Тем не менее, даже такое отклонение от величины тетраэдрического угла вызывает сильное угловое напряжение. Дополнительным фактором, повышающим внутреннюю энергию молекулы, является нахождение связей С-Н в заслоненном положении, приводящее к значительному торсионному напряжению.

Менее эффективное перекрывание атомных орбиталей при образовании С-С связи приводит к их меньшей прочности. Для циклопропана характерны реакции присоединения, сопровождающиеся разрывом С-С связи.

Так как образование С-С связей невозможно перекрыванием обычных sp^3 -гибридных орбиталей, то в них происходит увеличение вклада p -орбиталей, а в sp^3 -гибридных орбиталях, участвующих в образовании С-Н связей, соответственно увеличивается вклад s -орбитали. Такое увеличение вклада s -орбитали приводит к смещению электронной плотности к атому углерода, т.к. максимум электронной плотности s -орбитали находится ближе к центру атома по сравнению с p - или sp^3 -орбиталями. Атом водорода приобретает частично положительный заряд, т.е. проявляет кислые свойства.

Циклопропан более сильная кислота по сравнению с алканами или обычными циклоалканами, но значительно более слабая, чем ацетилен ($pK_a = 25$). Так как, кислотность для большинства углеводородов является расчетной величиной, то в зависимости от способа расчета величины констант кислотности могут существенно различаться. Например, по одной шкале для циклогексана $pK_a = 51$, метана $pK_a = 48$, циклопропана $pK_a = 46$, а по другой – для циклогексана $pK_a = 45$, метана $pK_a = 40$, циклопропана $pK_a = 39$.

11.1.4. Изомерия

Для циклоалканов характерна структурная изомерия, в том числе, межклассовая изомерия с алкенами. Среди структурных изомеров можно рассмотреть отдельно изомерию размеров цикла, изомерию положения заместителей в цикле и структурную изомерию цепей заместителей.

При наличии двух заместителей в цикле возможна реализация диастереомерии (геометрической изомерии), причем *транс*-формы таких ациклических соединений могут существовать в виде двух энантиомеров (зеркальных изомеров).

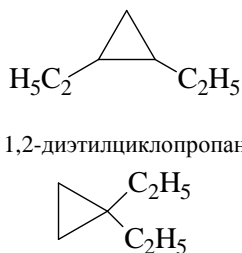
Изомерия углеродного скелета

Изомерия величины цикла



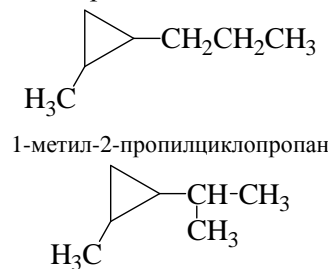
метилциклогексан

Изомерия положения заместителей



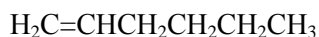
1,1-диэтилциклопропан

Изомерия заместителей



1-изопропил-2-метилциклопропан

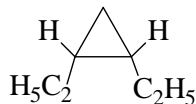
Межклассовая изомерия



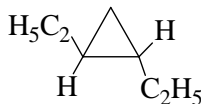
гексен-1

Стереои́зомерия

Диастереомерия (геометрическая изомерия)

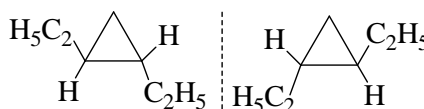


цис-1,2-диэтилциклопропан



транс-1,2-диэтилциклопропан

Энантиомерия (зеркальная изомерия)

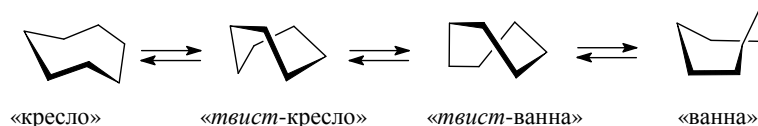


(S,S)- и (R,R)-1,2-диэтилциклопропан

11.1.5. Конформация

На устойчивость конформаций циклических углеводородов оказывают влияние угловое, торсионное и ван-дер-ваальсовое напряжение. В главе «Изомерия» мы рассмотрели основные конформации циклобутана, цикlopentана и циклогексана. В данном разделе будут описаны конформации некоторых циклоалканов с большим количеством углеродных атомов. Для этих соединений достаточно сложно проводить конформационный анализ, так как количество конформеров резко возрастает и возникают трудности с учетом всех факторов, влияющих на конформации. Поэтому обычно определяют самые устойчивые конформеры.

- **Циклогептан.** Для этой молекулы выделяют четыре энергетически выгодные конформации, из которых наиболее устойчива «*твист-кресло*». Однако барьер перехода между конформерами невелик (~11 кДж/моль).



- **Циклооктан.** Вопрос о наиболее устойчивой конформации этого соединения остается открытым до настоящего времени. В кристаллах производные циклооктана в основном находятся в конформации «*ванна-кресло*» и в меньшей степени в конформации «*корона*». В газовой фазе циклооктан существует в виде смеси конформеров. Этот вывод подтверждают и некоторые расчетные данные, по которым три основных конформера сравнимы по энергии.



- **Циклодекан.** Уже для циклонона расчет конформаций чрезвычайно сложен, но для циклодекана, основываясь на его схожести с устойчивой структурой алмаза, доказана реализация энергетически выгодной конформации «*ванна-кресло-ванна*».

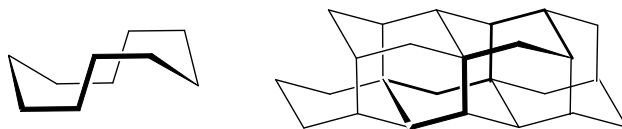
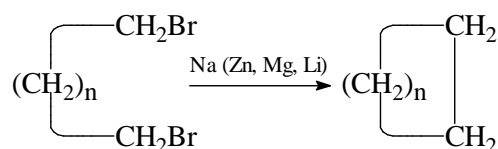


Рис. 11.1. Конформация «ванна-кресло-ванна» циклодекана и ее схожесть с кристаллической решеткой алмаза

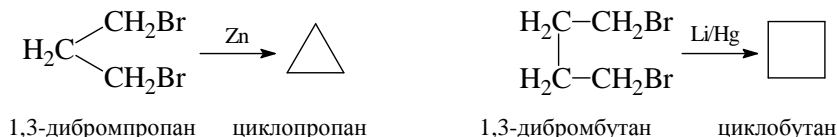
11.1.6. Общие методы получения

В основе большинства общих методов лежит замыкание цикла в реакциях , - бифункциональных соединений. Практически всегда в этих реакциях образуются производные циклоалканов. Для получения самих циклоалканов осуществляют процессы дефункционализации.

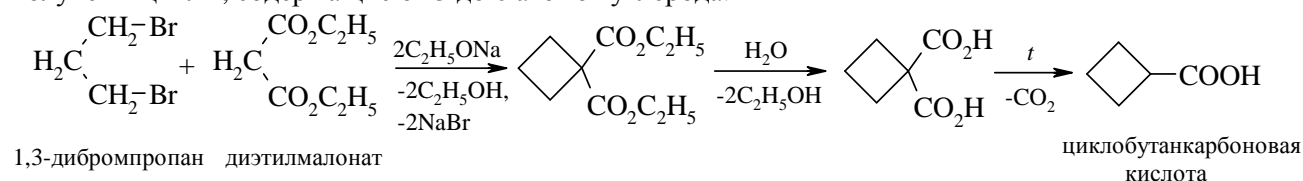
- ❖ **Внутримолекулярная реакция Вюрца.** При действии металлов на диалогениды с расположением атомов галогена по концам углеводородной цепи происходит замыкание цикла.



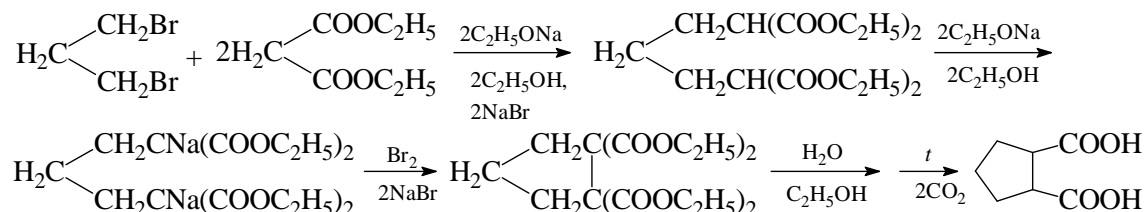
Использование классического реагента реакции Вюрца – натрия – малоэффективно даже для получения циклопропана. Хорошие выходы циклопропана и циклобутана наблюдаются в случае применения в этой реакции цинка или магния. Циклобутан и циклопентан образуются с высокими выходами также под действием амальгамы лития. Средние циклы и макроциклы в этих условиях получают с малыми выходами или не образуются совсем.



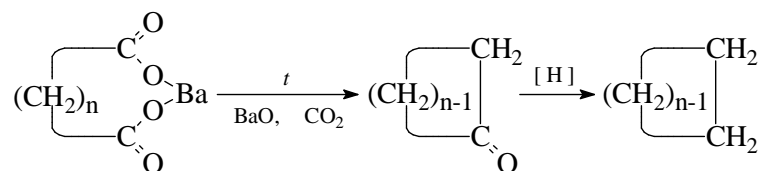
❖ **Реакция Перкина¹**. Образование цикла осуществляется путем взаимодействия натриймалонового эфира с α, ω -дигалогеналканами. Подробное обсуждение реакций малонового эфира будет проведено в главе 19 «Дикарбоновые кислоты». Дальнейшее омыление эфира дикарбоновой кислоты и декарбоксилирование приводит к циклоалканкарбоновым кислотам. С помощью этой реакции были получены циклы, содержащие от 3 до 6 атомов углерода.



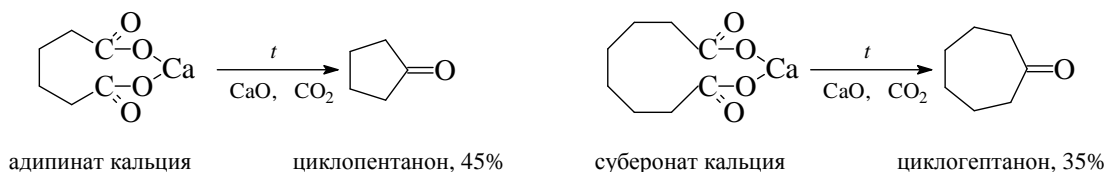
Перкиным младшим также была реализована альтернативная схема синтеза производных циклоалканов. При действии на малоновый эфир 1,3-дибромпропана в присутствии этилата натрия получают тетраэфир, который через динатриевое производное циклизуется в присутствии галогенов. Дальнейший стандартный путь приводит к циклопентан-1,2-дикарбоновой кислоте.



❖ **Декарбоксилирование солей дикарбоновых кислот (метод Ружички²)**. Нагревание бариевых или кальциевых солей дикарбоновых кислот приводит к образованию циклических кетонов, содержащих на один атом углерода меньше чем исходное соединение. Последующее восстановление кетогруппы до метиленовой (подробнее см. Главу 17 “Оксосоединения”) дает циклоалканы.



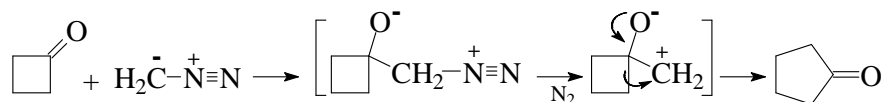
Метод применим для получения пяти- – семичленных циклоалканов, например:



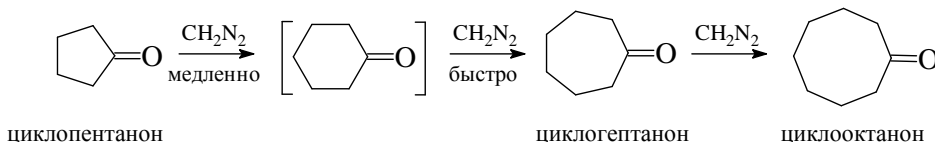
¹ Перкин У. мл. (1869 – 1929) – английский химик, работал в области циклоалканов и природных соединений.

² Ружичка Л. (1887-1976) – швейцарский химик, специалист в области циклических соединений и терпенов. Лауреат Нобелевской премии 1939 г.

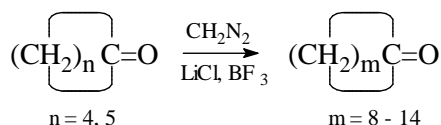
❖ **Расширение циклов в циклокетонах.** Циклокетоны способны взаимодействовать с диазометаном с образованием большего по размеру цикла (*внедрение карбена*). Так, из циклобутанона получается циклопентанон.



Дальнейшее увеличение размеров цикла дает не ожидаемый циклогексанон, а циклогептанон, что связано с большей реакционной способностью циклогексанона по сравнению с циклопентанон. Предельным соединением, получаемым в данном варианте синтеза, является циклооктанон.



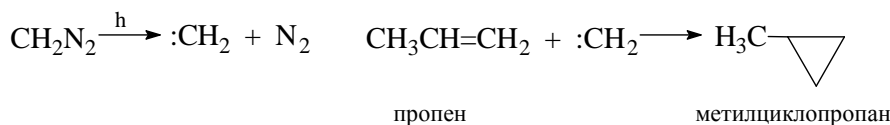
Циклические кетоны с большим размером цикла, вплоть до C₁₅, можно получить в присутствии каталитической системы хлорид лития - эфират борфторида.



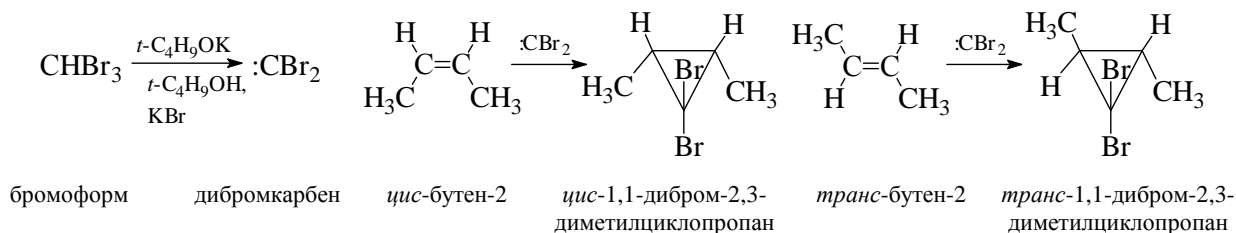
11.1.7. Специальные методы получения

❖ **Синтез производных циклопропана.**

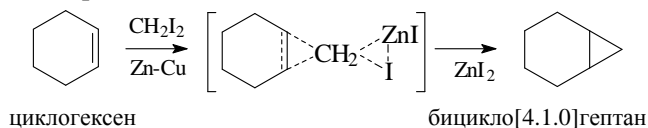
• **Присоединение карбенов к алкенам.** При термическом или фотолитическом разложении диазометана, а также при взаимодействии галоформов с сильным основанием (*трет*-бутилатом калия), образуются электрондефицитные частицы – карбены (подробнее см. Главу 7 «Алканы»). Карбены способны присоединяться по двойной связи алкенов, образуя производные циклопропана.



В случае менее активных дигалогенкарбенов присоединение к алкенам протекает стереоспецифично. Например, из *цис*- и *транс*-бутена-2 образуются производные циклопропана с *цис*- и *транс*-расположением метильных групп.



• **Реакция алкенов с иодидом иодметилцинка.** Для удобного синтеза трудно получаемого карбена было предложено использовать реакцию метилениодида с цинк-медной парой (реакция Симмонса-Смита, см. также стр. 96). Действие такого реагента на олефин приводило к образованию трехчленных циклов. Впоследствии было доказано, что карбен в этой реакции не образуется, а активной частицей служит иодид иодметилцинка (*карбеноид*), в которой атом углерода выступает в качестве электрофильного центра.

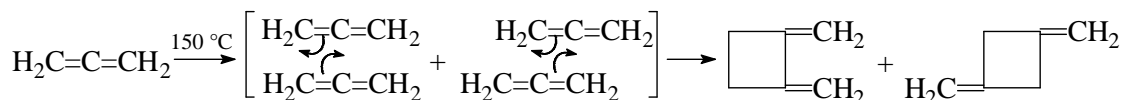


• **Дегидрогалогенирование -галогенкетон и -галогеннитрилов.** При наличии в галогенсодержащем соединении подвижного атома водорода в β -положении отщепление галогеноводорода происходит с образованием трехчленного цикла, а не к алкена. Например:

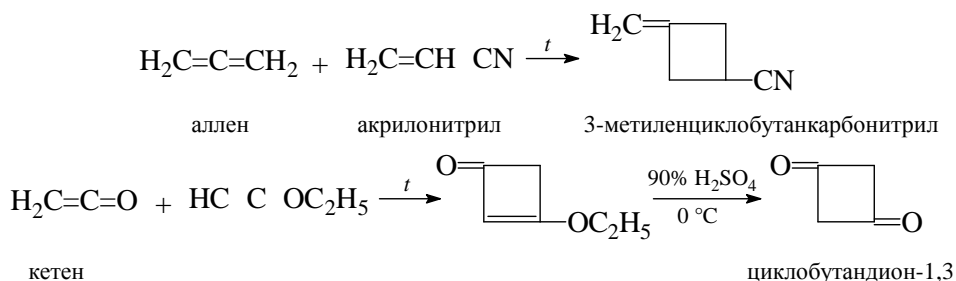


❖ **Синтез производных циклобутана.**

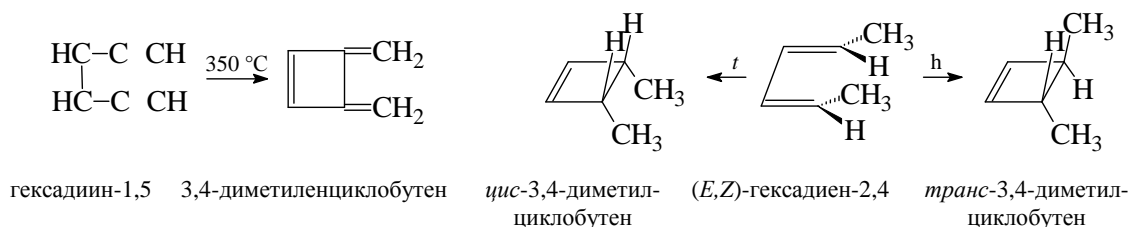
• **[2+2]-Циклоприсоединение.** В эту группу реакций включают процессы образования цикла из молекул двух ненасыщенных соединений, протекающие посредством перераспределения электронной плотности двух π -систем (также см. Главу 10 «Диены»). Наиболее известны реакции термической или фотохимической димеризации алленов. Например, при нагревании аллена он циклизуется с образованием в качестве основного продукта 1,2-диметиленциклобутана и минорного количества 1,3-диметиленциклобутана.



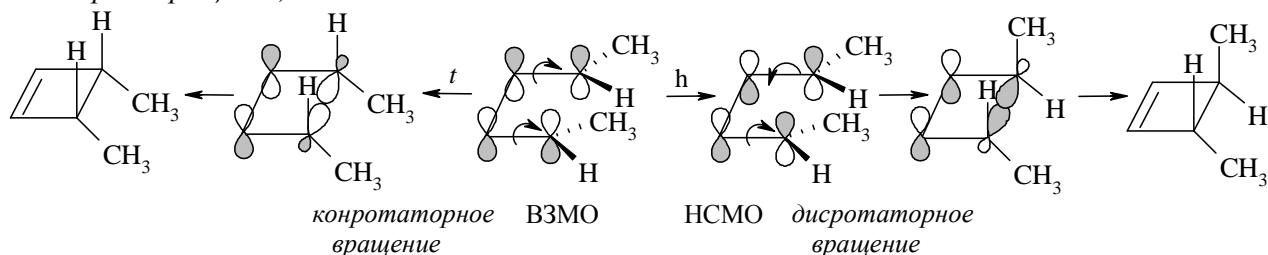
Межмолекулярная циклизация успешно протекает и для различных производных этилена и ацетилена. Приведем примеры таких реакций:



• **Циклоизомеризация.** К этому типу реакций относят образование циклов за счет изменения кратности связей. Обычно такие процессы протекают при достаточно высоком нагреве или облучении ультрафиолетовым светом.

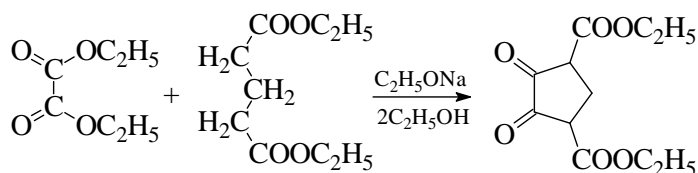


Так (E,Z)-гексадиен-2,4 при нагревании циклизуется в производное с *цис*-расположением метильных групп, а при фотоизомеризации образует *транс*-изомер. Необходимость совпадения знака орбиталей для образования новой связи в соответствии правилу орбитальной ориентации Вудворда-Хоффмана (см. Главу 10 «Диены») является причиной получения в этой реакции разных пространственных изомеров. При термической циклоизомеризации *p*-электроны диеновой системы находятся на высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) и для создания σ -связи необходимы повороты по C-C связям в одном направлении (*конротаторное вращение*). При фотоизомеризации молекула возбуждается и электроны занимают низшую свободную молекулярную орбиталь (НСМО), поэтому для замыкания цикла поворот вокруг C-C связей осуществляется в противоположных направлениях (*дисротаторное вращение*).



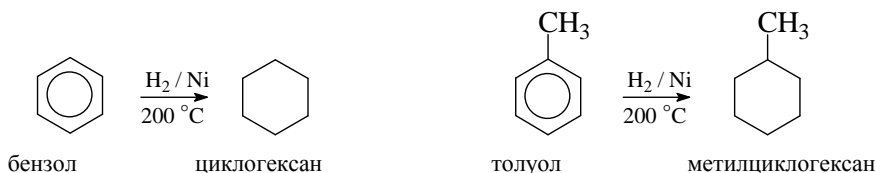
❖ **Синтез производных цикlopentана.** Цикlopentан с хорошими выходами получают некото-

рыми общими методами. Из специальных методов можно привести пример межмолекулярной сложнотетрамерной конденсации диэтилоксалата с диэтилглютаратом (подробности об этой реакции см. Главу 21 «Оксикислоты»).

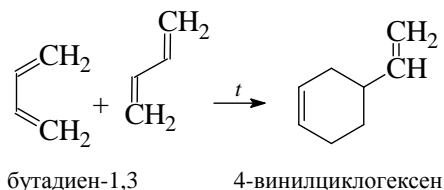


❖ **Синтез производных циклогексана.**

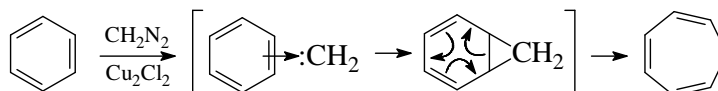
• **Гидрирование бензола и его гомологов.** Каталитическим гидрированием бензола получают циклогексан. Аналогично из гомологов бензола можно получить гомологи циклогексана.



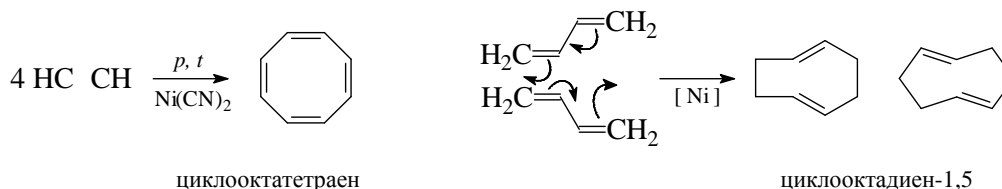
• **Диеновый синтез.** Взаимодействие диенов с алкенами или алкинами осуществляется по типу [4+2]-циклоприсоединения и приводит к производным циклогексена (подробнее см. Главу 10 «Диены»). Реакция бутадиена-1,3 с этиленом протекает в жестких условиях с невысоким выходом, а замещенные этилены хорошо реагируют даже при умеренном нагреве. Сам дивинил димеризуется при температуре 150 °С.



❖ **Синтез производных циклогептана.** Из имеющих особое значение синтезов производных циклогептана следует выделить получение циклогептатриена по реакции расширения цикла между бензолом и генерируемым из диазометана карбеном. В качестве интермедиата образуется бициклогептадиен, который перегруппировывается в циклогептатриен.



❖ **Синтез производных циклооктана.** Удобными методами получения производных циклооктана являются реакции циклоолигомеризации. В частности, ацетилен тетрамеризуется над никелевым катализатором при давлении в 2 МПа и температуре 60 °С (реакция Релле), а дивинил в присутствии комплексов никеля может образовать ряд циклических соединений, в том числе, циклооктадиен-1,5.



11.1.8. Химические свойства

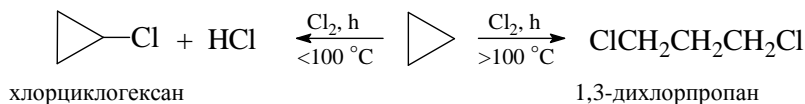
❖ **Реакции малых циклов.** Циклопропан – напряженный цикл. Для него характерны реакции, сопровождающиеся разрывом цикла. Поведение циклопропана в химических процессах напоминает поведение этилена. Однако, полного совпадения химических свойств этих соединений нет. Например, циклопропановое кольцо устойчиво к реакциям окисления. Для циклобутан, как менее напряженной молекулы, в меньшей степени характерны процессы с разрывом С-С связи, поэтому, кроме процесса гидрирования, в остальных реакция он ведет себя как типичный алкан.

• **Гидрирование.** Циклопропан легко подвергается каталитическому гидрированию с образованием молекулы пропана. На необходимую для реакции температуру влияет природа катализатора.

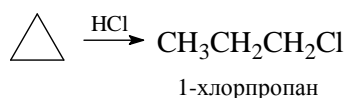
Так, на платиновых катализаторах гидрирование протекает при 50-80 °С, а при использовании никелевого катализатора требуется нагрев до 120 °С. Для гидрирования циклобутана до бутана требуется более высокая температура.



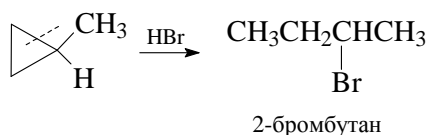
- **Галогенирование.** Свободно-радикальное хлорирование циклопропана в мягких условиях (температура ниже 100 °С) протекает как обычный процесс замещения. Более высокие температуры или наличие в качестве катализаторов кислот Льюиса приводит к расщеплению цикла и образованию 1,3-дихлорпропана.



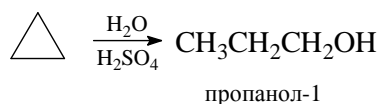
- **Гидрогалогенирование.** При действии водных растворов галогеноводородов на циклопропан также происходит разрыв С-С связи. В отличие от алкенов этот циклоалкан не реагирует с сухими галогеноводородами.



Для замещенных производных циклопропана направление присоединения галогеноводорода формально отвечает правилу Марковникова – водород присоединяется к наиболее гидрогенизированному атому углерода.

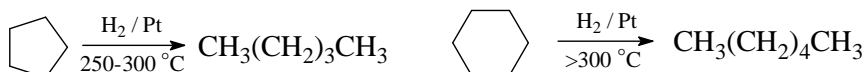


- **Гидратация.** Аналогично алкенам циклопропан при выдерживании в концентрированной серной кислоте образует ациклические спирты.

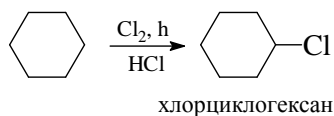


❖ **Реакции обычных циклов.** Представители этой группы циклоалканов по своему химическому поведению близки к предельным углеводородам. Для них характерны реакции свободно-радикального галогенирования, нитрования, сульфохлорирования. Они устойчивы к действию окислителей и окисляются только в достаточно жестких условиях. Каталитическое гидрирование протекает при высоких температурах, при которых возможен пиролиз С-С связи. Фактически можно вести речь о восстановлении продуктов крекинга циклоалканов. Ниже приведены типичные реакции этих циклических углеводородов.

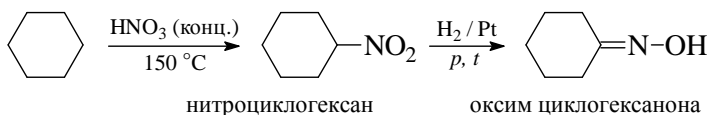
- **Каталитическое гидрирование.**



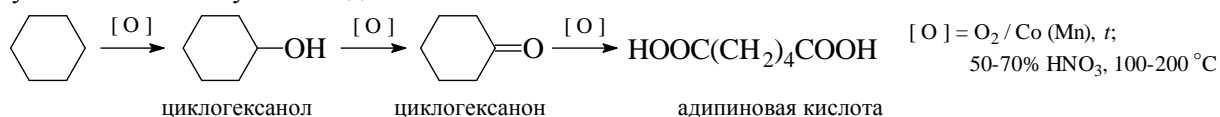
- **Галогенирование.**



- **Нитрование.** В промышленности циклогексан нитруют в паровой фазе до нитроциклогексана, который в свою очередь восстанавливают до оксима циклогексанона – исходного продукта в синтезе капролактама (также см. Главу 22 «Аминокислоты»).

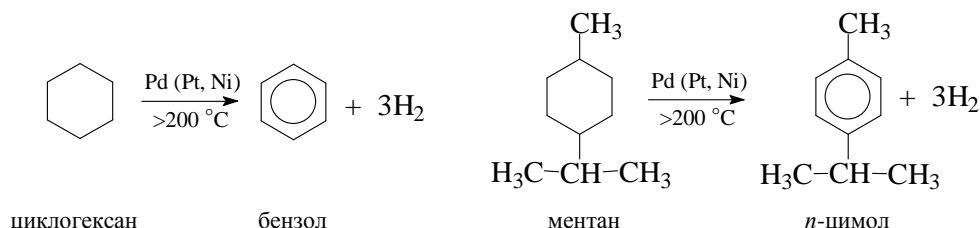


- **Окисление циклогексана.** В промышленности осуществляют окисление циклогексана кислородом над катализаторами на основе кобальта или марганца до циклогексанола, циклогексанона и адипиновой кислоты. Окисление циклогексанона концентрированной HNO_3 также приводит к разрыву С-С связи и получению адипиновой кислоты.

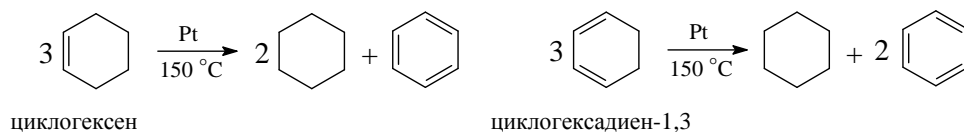


Аналогично окислением циклопентана можно получить глутаровую кислоту $\text{HOOC(CH}_2)_3\text{COOH}$.

- **Дегидрирование циклогексана.** Нагревание циклогексана и его производных с палладиевым, платиновым или никелевым катализаторами приводит к образованию ароматических углеводородов. Практически в тех же условиях протекает и каталитическое гидрирование аренов. Реакция сдвигается вправо за счет сорбции водорода на катализаторах, и процесс смещается влево в присутствии избытка водорода. Эта реакция известна под названием *обратимый катализ Зелинского*.

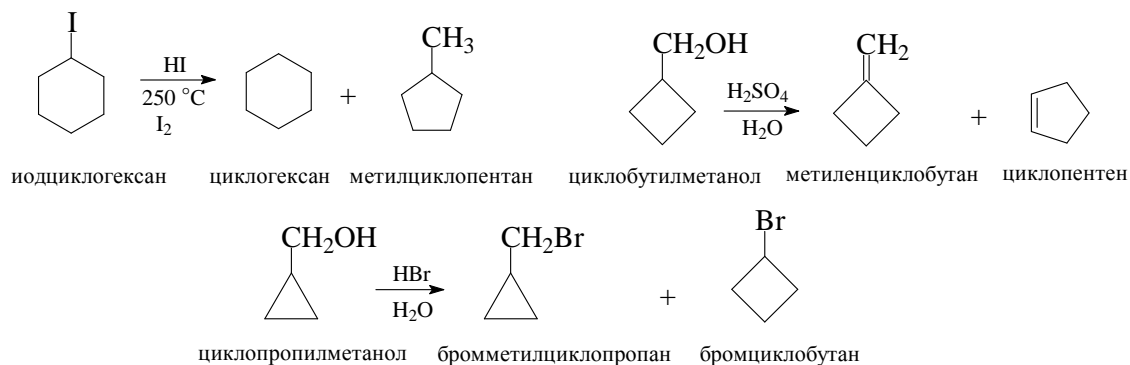


- **Необратимый катализ Зелинского.** Непредельные производные циклогексана – циклогексен и циклогексадиен-1,3, в присутствии платинового катализатора диспропорционируют на циклогексан и бензол.

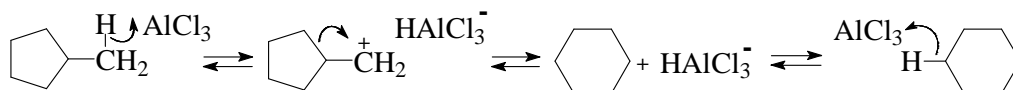


❖ **Реакции сужения и расширения цикла.** В эту группу реакций объединяют химические процессы, сопровождающиеся изменением размеров цикла. Одну из таких реакций – расширение циклов в циклокетонах под действием диазометана мы уже рассмотрели в общих методах получения циклических соединений.

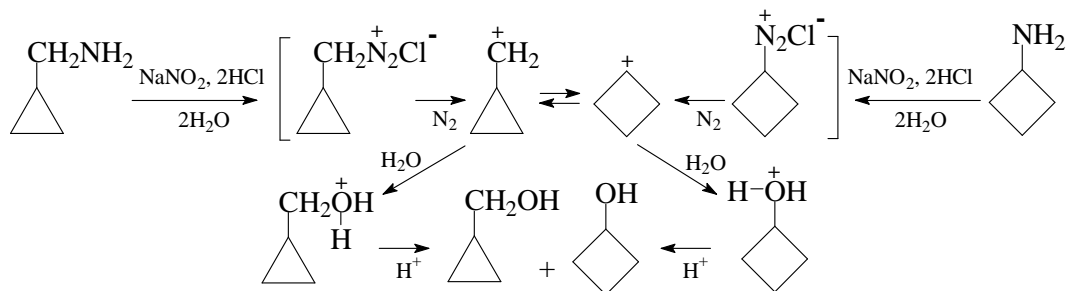
Практически все эти процессы протекают через промежуточный карбокатион. При нахождении положительного заряда на атоме углерода цикла обычно проходит сужение цикла, а при локализации его на атоме углерода рядом с циклом осуществляется его расширение. Так как уменьшение размеров цикла сопровождается увеличением внутренней энергии, то обычно процесс сужения цикла происходит между сравнимыми по напряжению циклическими системами: циклобутан – циклопропан или циклогексан – циклопентан. Примеры таких реакций:



- **Изомеризация циклов.** Циклоалканы аналогично предельным углеводородам изомеризуются в присутствии кислот Льюиса, образуя равновесную смесь соединений. Например, в присутствии хлорида алюминия при комнатной температуре устанавливается равновесие в смеси, состоящей из 88% циклогексана и 12% метилциклопентана. Реакция также протекает через образование и перегруппировку карбокатионов.



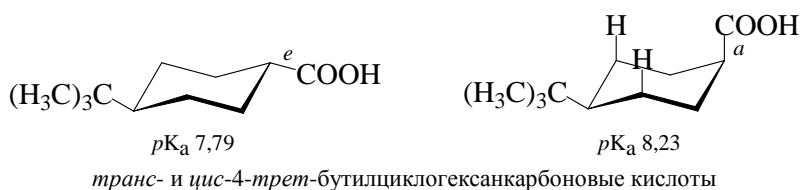
• **Перегруппировка Демьянова¹**. Изомерные первичные амины с различным размером цикла (например, циклопропилметиламин и циклобутиламин) при взаимодействии с азотистой кислотой образуют смесь одних и тех же спиртов – циклопропилметанола и циклобутанола (подробно о реакции аминов с азотистой кислотой см. Главу 16 “Амины”). Таким образом, можно считать, что в одном случае идет увеличение размеров цикла, а в другом – уменьшение. При изучении механизма этой реакции было установлено, что она протекает через легко изомеризующиеся друг в друга карбокатионы, которые при взаимодействии с водой дают смесь изомерных спиртов. Реакция не имеет препаративного значения, так как наряду со спиртами получается большое количество побочных продуктов.



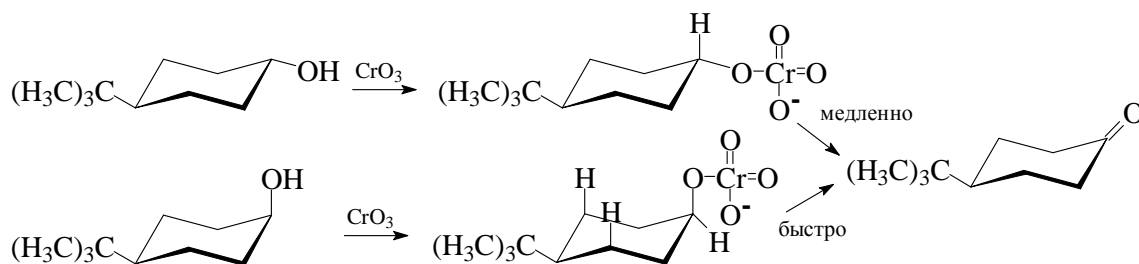
11.1.9. Влияние пространственных факторов на реакции производных циклоалканов

Функциональные заместители в циклогексане могут занимать аксиальное и экваториальное положение. На их реакционную способность влияют различные пространственные факторы. Для упрощения оценки пространственных факторов необходимо предотвратить инверсию шестичленного цикла, чего можно добиться введением в цикл объемного заместителя, например, *трет*-бутильную группу, которая располагается строго экваториально. Другим стабильным конформером является *транс*-декалин. Наличие второго цикла в этом соединении также способствует закреплению конформации. Разберем несколько примеров влияния пространственных факторов на реакционную способность алициклических производных.

❖ **Кислотность.** Из двух изомерных 4-*трет*-бутилциклогексанкарбоновых кислот *транс*-изомер (экваториальная карбоксильная группа) обладает большей кислотностью по сравнению с *цис*-производным (аксиальная карбоксильная группа). Этот факт можно объяснить тем, что соответствующий карбоксил-анион пространственно более доступен при экваториальной ориентации. Следовательно, он легче сольватируется и в большей степени стабилизируется.



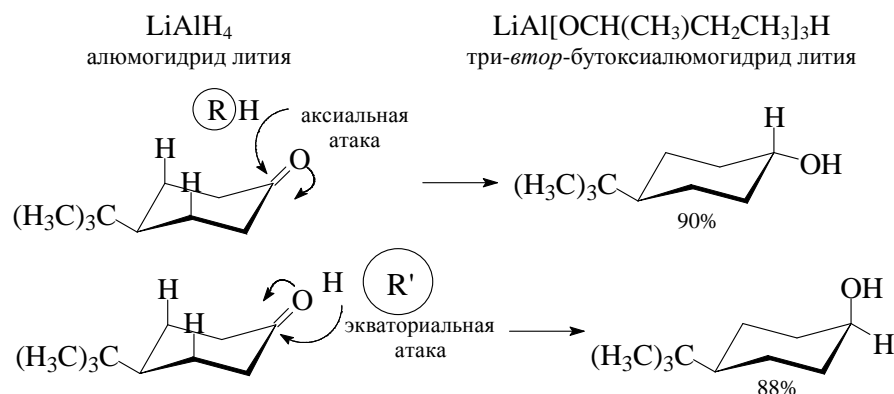
❖ **Окисление.** 4-*трет*-Бутилциклогексанол с экваториальной ориентацией гидроксильной группы окисляется хромовым ангидридом до соответствующего кетона в 3,23 раза медленнее своего *цис*-изомера.



¹ Демьянов Н. (1861-1938) – русский, советский химик-органик. Исследования в области алициклических соединений.

Лимитирующей стадией реакции является расщепление промежуточного эфира хромовой кислоты. Так как нахождение объемного эфира в аксиальном положении невыгодно, то быстрое элиминирование снимает напряжение в молекуле.

❖ **Восстановление.** Атака гидрид-аниона при восстановлении производного циклогексанона может проходить с двух сторон. Использование в качестве восстановителя три-втор-бутоксIALюмогидрида лития приводит к преимущественному образованию *цис*-4-трет-бутилциклогексанола, так как большой объем реагента препятствует аксиальной атаке. Меньший по размерам ALюмогидрид лития в основном восстанавливает кетон до *транс*-изомера.



❖ **Омыление.** *транс*-Этил-4-трет-бутилциклогексанкарбоксилат **1** омыляется в 19,8 раза быстрее своего *цис*-изомера **2**. Из исходных соединений продукт с экваториальной ориентацией сложноэфирной функции на ~5 кДж/моль устойчивее конформера с аксиальной этоксикарбонильной группой. В переходном состоянии (см. механизм омыления в главе «Карбоновые кислоты») происходит изменение гибридизации атома углерода из sp^2 в sp^3 . При этом увеличивается объем заместителя, что в случае аксиальной конфигурации приводит к увеличению ван-дер-ваальсового напряжения и, соответственно, увеличению энергии переходного комплекса. Как известно, реакция преимущественно протекает через меньшее по энергии переходное состояние.

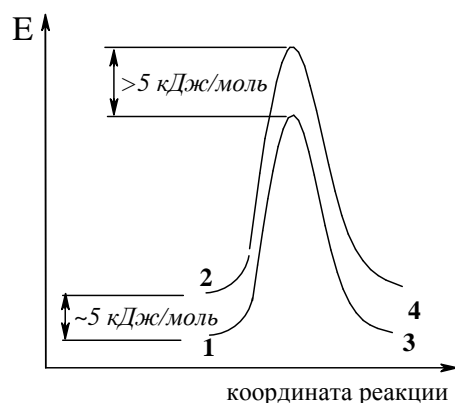
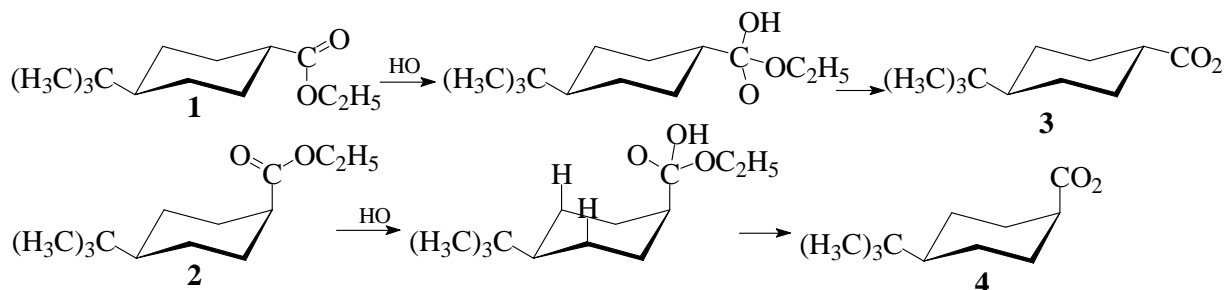


Рис. 11.2. Энергетическая диаграмма омыления *транс*- и *цис*-этил-4-трет-бутилциклогексанкарбоксилат

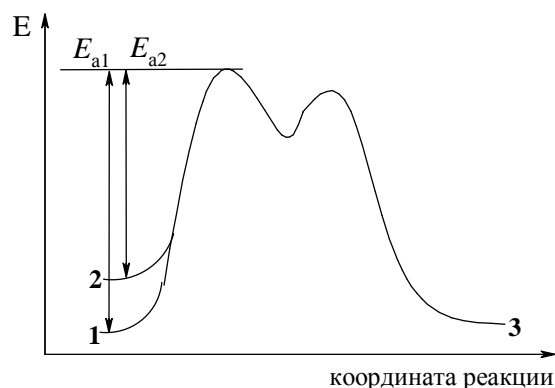
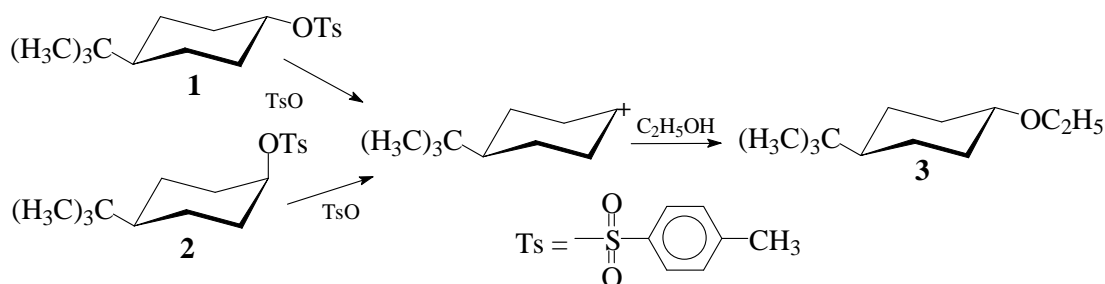


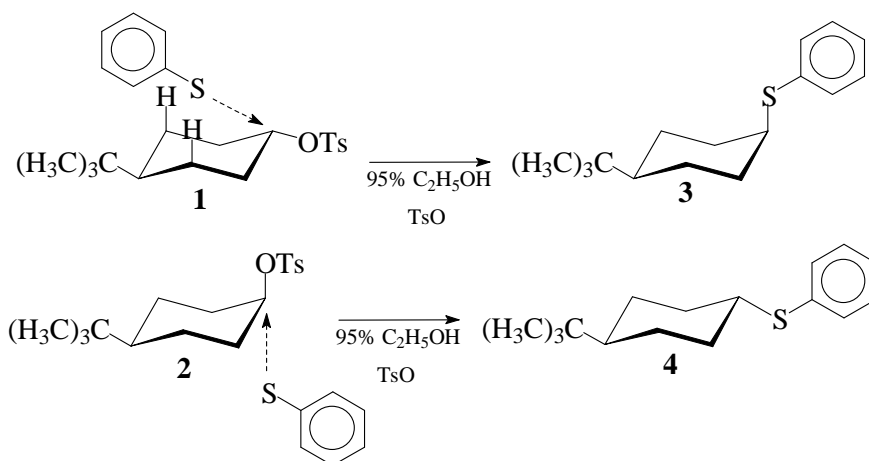
Рис. 11.3. Энергетическая диаграмма сольволиза *транс*- и *цис*-1-трет-бутил-4-тозилоксициклогексана

❖ **Нуклеофильное замещение по механизму S_N1 .** Для сравнения скоростей реакций нуклеофильного замещения у двух стереоизомеров необходимо, чтобы они протекали через одно переходное состояние. В случае механизма S_N1 реакция сольволиза тозилатов идет через один карбокатион.



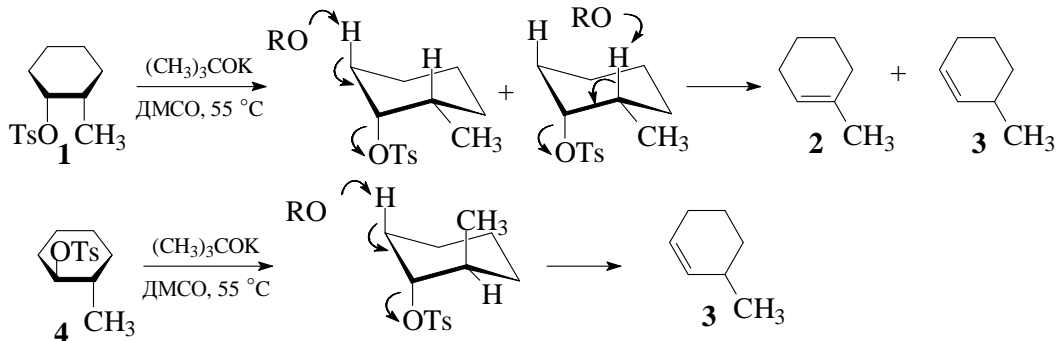
Так как энергия активации определяется разницей между энергией переходного состояния и внутренней энергией исходного соединения, то, очевидно, что легче будет реагировать более напряженное соединение с аксиальной конфигурацией. Действительно, *цис*-изомер **2** реагирует в 4 раза быстрее, чем *транс*-аналог **1**.

❖ **Нуклеофильное замещение по механизму S_N2 .** Для протекания реакции необходимо чтобы уходящая группа и атакующий с тылу нуклеофил находились на одной прямой. При аксиальном расположении уходящей группы переходный комплекс легко реализуется, а при экваториальном положении уходящей группы атаке нуклеофила «в тыл» стерические препятствия создает цикл. В этом случае для протекания реакции требуется изменение конформации цикла, что приведет к возрастанию внутренней энергии и, соответственно, снизит скорость процесса. В эксперименте *цис*-1-*трет*-бутил-4-тозилоксициклогексан **2** в 19 раз быстрее реагировал с тиофенолятом натрия по сравнению с *транс*-производным **1**.



❖ **Элиминирование по механизму $E2$.** По этому механизму для образования переходного комплекса уходящие группы должны находиться в одной плоскости и иметь противоположную ориентацию. Например, *цис*-1-метил-2-тозилоксициклогексан **1** под действием сильного основания образует смесь 1-метилциклогексена **2** (59%) и 3-метилциклогексена **3** (41%), а соответствующий *транс*-изомер **4** дает только 3-метилциклогексен **3**.

Для реализации необходимой для протекания реакции конфигурации соединение **1** переходит в конформацию с аксиальным расположением тозилосигруппы. Основание может атаковать два соседних аксиальных атома водорода. Преимущественно отщепление происходит от более замещенного атома углерода. В случае *транс*-изомера **4** при аксиальной конфигурации тозилата только один соседний атом водорода имеет аксиальное расположение.

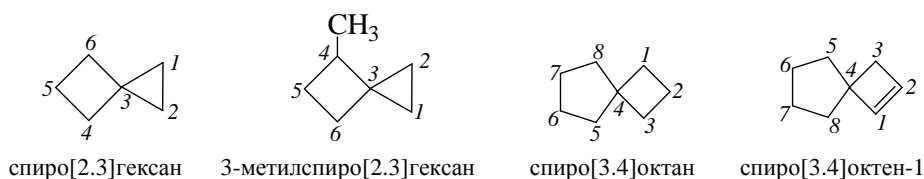


11.2. БИ- И ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Классификацию би- и полиалициклических соединений мы рассмотрели в начале главы. Для данных углеводородов характерно большое разнообразие в строении и, соответственно, в свойствах, поэтому мы рассмотрим только наиболее типичных представителей этого класса алициклов.

11.2.1. Номенклатура

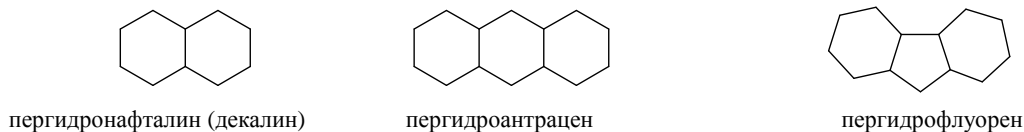
❖ **Спироуглеводороды.** В этих соединениях один общий (узловой или спиро) атом. Название соединений этого класса состоит из префикса **спиро-**, далее в квадратных скобках арабскими цифрами через точку указывают количество атомов углерода по разные стороны от узлового атома, начиная с меньшего по размеру циклу. После квадратной скобки дается название алкана, соответствующее общему числу атомов углерода. Нумерация начинается в меньшем цикле от ближайшего к узлу атома, заканчиваясь узловым атомом, и продолжается по большему циклу. Для производных спиранов с учетом особенностей нумерации применяются все остальные принципы построения названий по заместительной номенклатуре, в том числе присвоение минимальных локантов кратным связям или заместителям.



❖ **Мостиковые углеводороды.** Бициклические системы, как конденсированные, так и мостиковые, содержат два узловых атома углерода. Название образуют из названия углеводорода, с тем же числом углеродных атомов, что и в циклической системе, с добавлением префикса **бицикло-**. После префикса в квадратных скобках обозначают арабскими цифрами, разделяя их точками, количество атомов углерода по разные стороны от узловых атомов (начиная с большего цикла) и количество атомов углерода в мостике (для конденсированных систем 0). Нумерацию начинают от одного из узловых атомов, ведут по периметру цикла в направлении большего кольца и заканчивают атомами мостика.

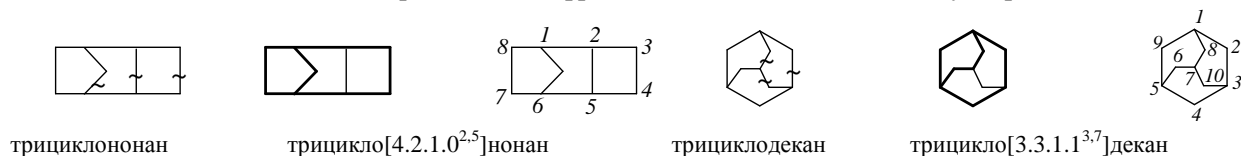


Для би- и полиалициклических систем, которые можно рассмотреть как продукты полного восстановления соответствующих конденсированных ароматических систем возможно использование названий, образованных от тривиальных названий аренов с добавлением префикса **пергидро-**.

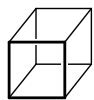


❖ **Полициклические системы.** В основе названия полициклического углеводорода лежит название соответствующего углеводорода, к которому добавляют префиксы **трицикло-**, **тетрацикло-** и т.д. Для этого класса соединений числовой префикс обозначает количество связей, которые условно нужно разорвать в полициклане для образования ациклического соединения (показано знаком ~).

Между префиксом и основой в квадратных скобках идут специальные цифровые обозначения. Для их правильного определения вначале выбирают содержащие максимальное количество атомов углерода главный цикл и главный мостик. Первые три цифры по правилам мостиковых углеводородов обозначают эту главную систему. Следующие цифры обозначают количество углеродных атомов в оставшихся мостиках, а надстрочные цифры показывают, какие атомы углерода они соединяют.



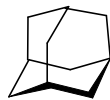
Для большой группы каркасных углеводородов имеются тривиальные названия, включенные в номенклатуру ИЮПАК.



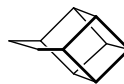
кубан



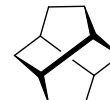
квадрициклан



адамантан



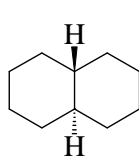
баскетан



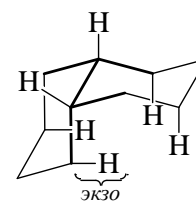
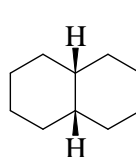
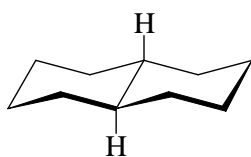
твистан

11.2.2. Декалин

Типичным представителем конденсированных бициклических систем является декалин (пергидронафталин, бицикло[4.4.0]декан). Это соединение существует в виде двух стереоизомеров *цис*- и *транс*-декалина, отличающихся ориентацией атомов водорода у узловых атомов углерода. Наиболее устойчивые конформации *цис*- и *транс*-декалина представляют собой два сочлененных циклогексановых «кресла». *цис*-Декалин приблизительно на 11 кДж/моль менее устойчив по сравнению с *транс*-изомером из-за реализации *гош*-бутановых напряжений (на рисунке выделены жирными линиями) и *экзо*-ориентации атомов водорода, которые сближены на расстояние 0,2 нм с аксиальными атомами водорода второго цикла.

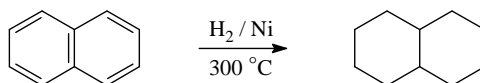


транс-декалин



цис-декалин

Типичный способ получения этого соединения заключается в исчерпывающем каталитическом гидрировании нафталина, при этом образуется смесь изомеров.

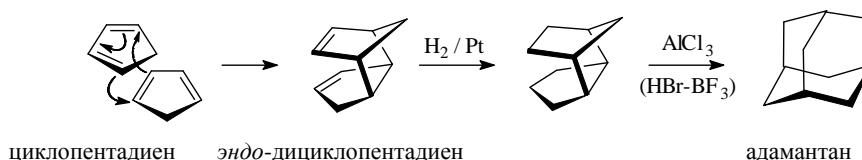


11.2.3. Адамантан

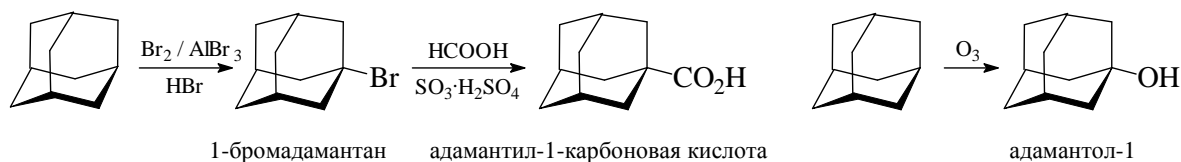
Трициклический каркасный углеводород трицикло[3.3.1.1^{3,7}]декан известен под названием адамантан, так как его структура соответствует кристаллической решетке алмаза (adamant). Молекула адамантана очень устойчива, т.к. свободна от напряжения – ее можно рассматривать как соединение трех циклогексановых конформаций «кресло».

Адамантан обладает легким камфарным запахом. Именно специфический запах некоторых фракций нефти и побудил исследователей заняться их разделением, что и позволило получить это соединение. Адамантан имеет достаточно высокую для углеводородов температуру плавления (270 °C), но он легко возгорается при невысоких температурах, что связано с высокой компактностью его структуры и соответственно слабые межмолекулярные взаимодействия в кристаллах.

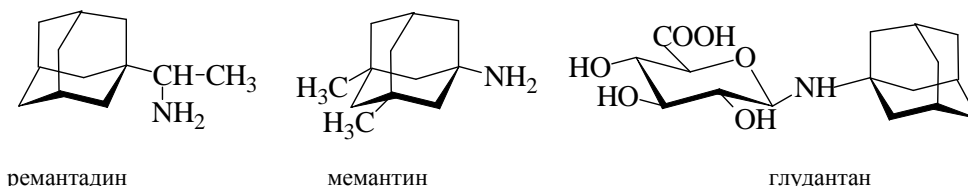
Основное количество адамантана получают из нефти. Синтетически его можно получить исходя из димера цикlopentadiена. *эндо*-Дициклопентадиен гидрируют и подвергают изомеризации в присутствии кислот Льюиса. Лучшие результаты наблюдаются для каталитической системы бромоводород - борфторид.



Адамантан достаточно легко в присутствии кислот Льюиса (бромид алюминия или меди) бромируется до 1-бромадамантана, который, в свою очередь, взаимодействием с муравьиной кислотой дает другое важное производное – адамантил-1-карбоновую кислоту. Адамантан устойчив к окислению, но под действием такого сильного окислителя как озон превращается в адамантол-1.

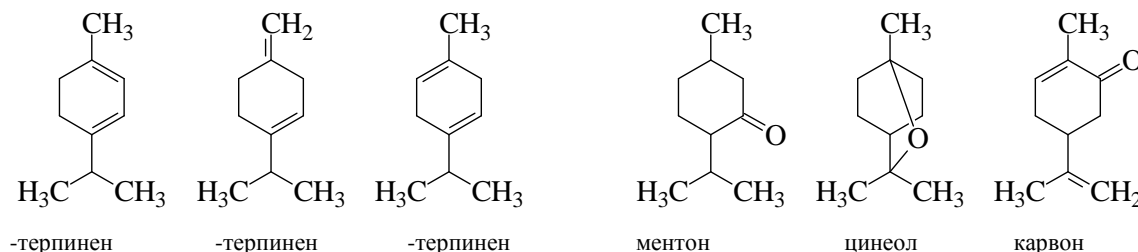


Сочетание высокой гидрофобности адамантильного фрагмента с минимальным для углеводов C_{10} эффективным объемом придает производным адамантана особые физико-химические свойства, которые были использованы для создания лекарственных препаратов. Адамантильные радикалы содержатся в составе таких лекарств как *ремантадин* (противовирусное средство), *мемантин* (препарат для лечения болезни Паркинсона) и *глюдантан* (противовирусный препарат при заболевании глаз – конъюнктивите и лекарство для лечения болезни Паркинсона).

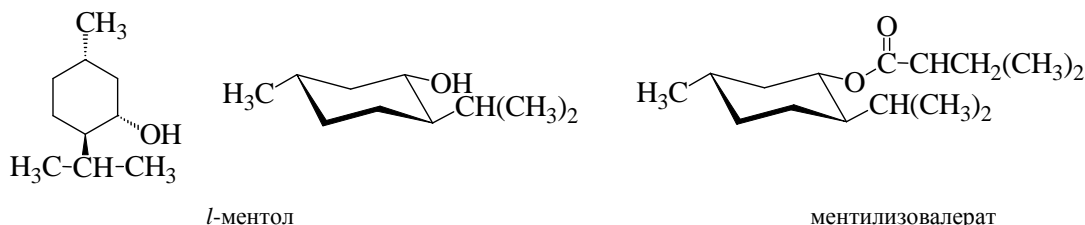


11.2.4. Моно- и бициклические терпены

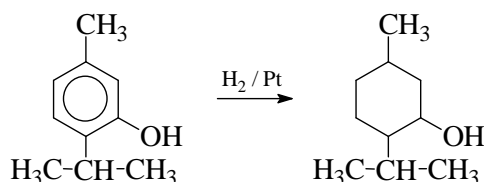
❖ **Моноциклические терпены.** В природе более распространены моно- и бициклические терпены, трициклические структуры встречаются существенно реже. Природные моноциклические терпены относятся к диеновым производным углеводорода ментана и отличаются взаимным расположением двойных связей. Наиболее известные моноциклические терпены: *лимонен* (*l*-лимонен – компонент скипидара, лимонного и мятного масел, а его *d*-изомер входит в состав масла тмина), и -, - и - *терпинены* (получены из масла живицы – продукта перегонки смол хвойных деревьев). - и - Терпинены также встречаются в эфирных маслах кориандра, укропа, майорана.



Среди моноциклических терпеноидов наиболее распространены *l*-ментол и продукт его окисления *ментон* (масло мяты), *цинеол* (эвкалиптовое масло, масло шалфея), *карвон* (масло укропа и тмина). В молекуле ментола три асимметрических атома углерода. Природный *l*-ментол имеет наиболее устойчивую конфигурацию с тремя экваториальными заместителями. Ментол обладает сильным мятным запахом и холодящим вкусом. Он широко используется в медицине как успокаивающее средство, в том числе в виде раствора в ментилизовалерате – сложном эфире ментола и изовалериановой кислоты (“валидол”).

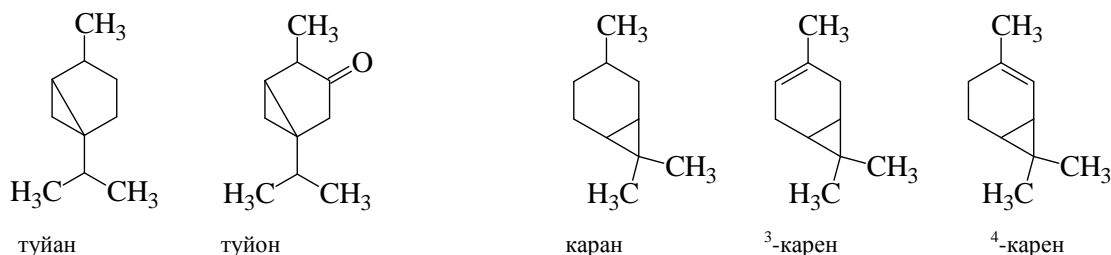


В промышленности ментол получают в виде рацемата каталитическим гидрированием тимола.

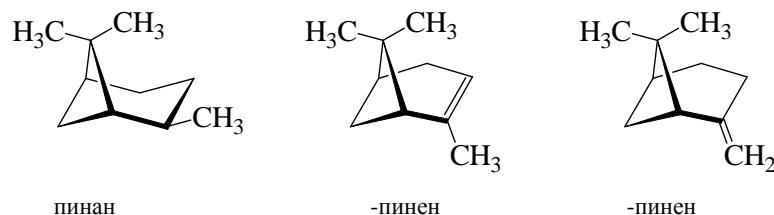


❖ **Бициклические терпены.** Эти бициклические соединения широко распространены в природе. Наиболее известные терпены и терпеноиды относятся к производным туйана, карана, пинана и камфана.

- К группе туйана относится бициклический кетон *туйон*, найденный в масле туи и полыни.
- В группу карана, в частности, входят ³- и ⁴-карены, получаемые из масла живицы.



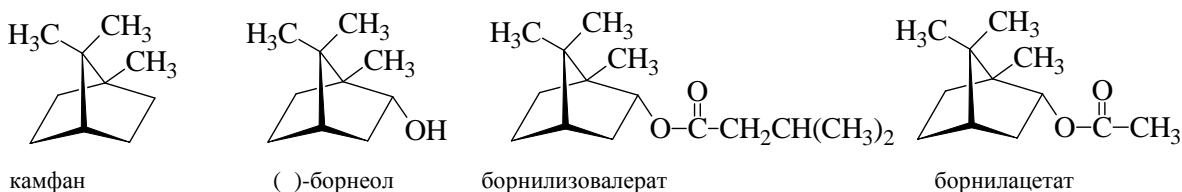
- Самые известные производные пинана – α - и β -пинены широко встречаются в эфирных маслах. α -Пинен является главным компонентом скипидара (~60%).



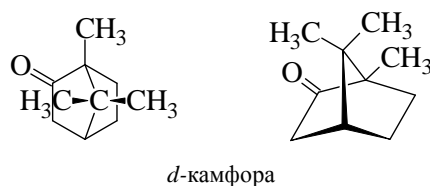
- Главными представителями группы камфана являются спирт *борнеол* и продукт его окисления *камфора*. Оба этих соединения относятся к бицикло[2.2.1]-системам, для шестичленного кольца которых характерно нахождение в конформации «ванна». Заместители в этом цикле различают по пространственной ориентации: *экзо* – направленные в сторону мостика и *эндо* – ориентированные в сторону от мостика.



Природный борнеол имеет эндоциклически направленную гидроксильную группу. Из природных источников выделены оба его зеркальных антипода. (–)-Борнеол и его эфир изовалериановой кислоты относятся к главным компонентам эфирного масла валерианы. В состав смолы хвойных деревьев в качестве одного из основных компонентов входит борнилацетат.



Камфора имеет специфический запах и горько-жгучий вкус. *d*-Камфора была обнаружена в составе древесины камфорного дерева, произрастающего в Юго-Восточной Азии. Она также входит в состав масел камфорного шалфея, камфорного лавра, скипидара хвойных деревьев. Камфора широко используется в медицине как препарат, усиливающий сердечную деятельность и стимулирующий дыхание. Физиологические свойства присущи как чистому энантиомеру, так и рацемической смеси.



Основное количество применяемой в лечебных целях камфоры получают синтетически. Исходным продуктом служит α -пинен, обработка которого смесью муравьиной и серной кислот сопро-

Глава 12

ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

Все многообразие органических соединений можно разделить на углеводороды и их функциональные производные, под которыми подразумеваются соединения, содержащие атомы, отличные от атомов углерода и водорода. Такие атомы называются *гетероатомами*.

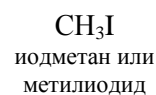
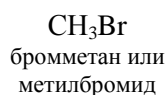
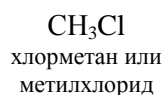
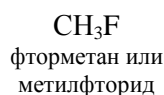
Углеводороды, в которых один или несколько водородных атомов замещены галогеном, называются *галогенпроизводными*. Этот класс соединений охватывает разные типы галогенпроизводных, в т.ч. моно-, ди-, три- и полигалогеналканы, галогенпроизводные непредельных углеводородов.

12.1. СТРОЕНИЕ И НОМЕНКЛАТУРА

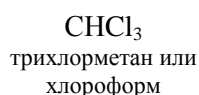
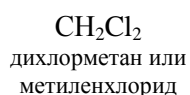
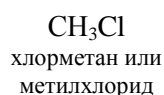
12.1.1. Классификация галогенпроизводных

Галогенпроизводные углеводородов классифицируют по нескольким принципам:

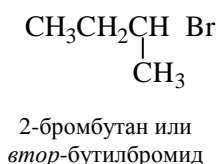
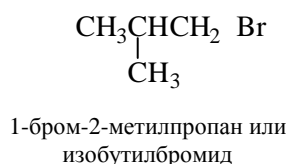
- по природе атома галогена делятся на фтор-, хлор-, бром- и иодопроизводные, например:



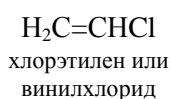
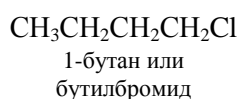
- по количеству атомов галогенов выделяют моно-, ди-, три- и полигалогенуглеводороды, например:



- по природе замещенного атома углерода различают первичные, вторичные и третичные галогенпроизводные, например:

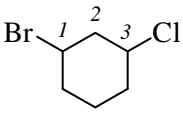


- по природе замещенного атома углерода также подразделяют на алкилгалогениды, винилгалогениды и ацетиленгалогениды, например:



12.1.2. Номенклатура ИЮПАК

- Заместительная номенклатура.** В заместительной номенклатуре галогены рассматриваются в качестве заместителей и называются только в префиксе. Выбор главной цепи и порядок нумерации осуществляется по тем же правилам, что рассматривали для углеводородов. Например:

$\begin{array}{cccccc} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 \\ \text{CH}_3 & \text{CH} & \text{CH}_2 & \text{CH} & \text{CH}_2 & \text{CH}_3 \\ & & & & & \\ & \text{Cl} & & \text{CH}_3 & & \end{array}$ <p>4-метил-2-хлоргексан</p> <p>Нумерация – согласно принципа минимальных локантов для заместителей.</p>	$\begin{array}{ccccc} 5 & 4 & 3 & 2 & 1 \\ \text{CH}_3 & \text{CH} & \text{CH} & = & \text{CCH}_3 \\ & & & & \\ & \text{Cl} & & & \text{CH}_3 \end{array}$ <p>2-метил-4-хлорпентен-2</p> <p>Меньший локант присвоен атому углерода двойной связи.</p>	 <p>1-бром-3-хлорциклогексан</p> <p>Начало нумерации от первого по алфавиту заместителя.</p>
--	---	---

- Радикально-функциональная номенклатура.** В радикально-функциональной номенклатуре название соединения состоит из названия углеводородного радикала и названия галогенида, которые записываются без разделения. Примеры названий галогенпроизводных по радикально-

функциональной номенклатуре приведены в разделе «Классификация галогенпроизводных».

12.2. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Введение галогена повышает плотность соединения, причем иодпроизводные обладают наибольшей плотностью. Поэтому жидкий метилениодид CH_2I_2 применяется в минералогии для определения плотности минералов.

Вследствие большей молекулярной массы температуры кипения алкилгалогенидов выше, чем температура кипения алканов с тем же числом углеродных атомов. Для данной алкильной группы она повышается с увеличением атомной массы галогенов, так что фториды имеют самые низкие, а иодиды – наиболее высокие температуры кипения. В целом для галогенуглеводородов температуры кипения и плавления имеют относительно невысокие величины из-за слабых межмолекулярных взаимодействий диполь-дипольного типа. Например, температура кипения этилхлорида настолько низка, что слой жидкости, испаряясь на коже и отнимая тепло, замораживает ткань, создавая нечувствительность к боли. Поэтому этилхлорид применяют как местный анестетик при несложных травмах.

Галогенпроизводные углеводородов имеют полярную ковалентную связь углерод-галоген и в отличие от рассмотренных алканов обладают заметным дипольным моментом, сравнимым по величине с дипольными моментами спиртов (см. табл. 12.1).

Таблица 12.1

Дипольные моменты галогеналканов и некоторых органических соединений

Соединение	Дипольный момент, D	Соединение	Дипольный момент, D
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$	0	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{F}$	1,95
$\text{H}_3\text{C}-\text{NH}_2$	1,32	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$	2,02
$\text{H}_3\text{C}-\text{OH}$	1,69	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$	1,95
$\text{H}_3\text{C}-\text{F}$	1,81	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$	1,82
$\text{H}_3\text{C}-\text{Cl}$	1,86	CH_2F_2	1,91
$\text{H}_3\text{C}-\text{Br}$	1,78	CH_2Cl_2	1,63
$\text{H}_3\text{C}-\text{I}$	1,59	CH_2Br_2	1,48
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	1,69	CHCl_3	1,12
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$	1,16	CF_2Cl_2	1,18
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$	2,85	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	1,70
		$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCl}$	1,44

Хотя галогеналканы – полярные соединения, они нерастворимы в воде, вероятно, вследствие того, что не способны образовывать водородные связи. Эти соединения растворимы в большинстве органических растворителей, обладают слегка сладковатым запахом, растворяют жиры.

Полигалогенуглеводороды хорошо обезжиривают поверхности металлов, одежду. Интересны перфториды алканов общей формулы $\text{C}_n\text{F}_{2n+2}$. Несмотря на резкое возрастание молекулярной массы по сравнению с алканами их температуры кипения мало отличаются. Это указывает на то, что между атомами фтора в органических фторпроизводных проявляются необыкновенно малые силы Ван-дер-Ваальса. Благодаря этому изделия из полимерных перфторуглеводородов не смачиваются водой, а высокомолекулярный материал перфторполиэтилен (*тефлон*) обладает высокой химической инертностью и низким трением, что обусловило его применение, в частности, для изготовления подшипников.

12.2.1. Спектроскопия галогеналканов

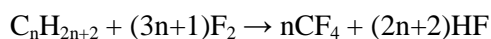
- **УФ-спектроскопия.** В УФ-спектрах галогеналканы, способные к $\pi \rightarrow \sigma^*$ переходам, имеют полосы поглощения с $\lambda_{\text{макс}}$ для хлорпроизводных 173 нм, а для бромалканов – 210 нм.
- **ИК-спектроскопия.** В ИК-спектрах полосы валентных колебаний $\nu_{\text{C-Hal}}$ средней интенсивности наблюдаются в диапазоне для хлора 850-795 см^{-1} , брома – 680-500 см^{-1} и иода – 500-200 см^{-1} . Для фторпроизводных углеводородов характерны сильные валентные колебания 1100-1000 см^{-1} .
- **Масс-спектрометрия.** В масс-спектрах хлор- и бромпроизводных углеводородов легко обнаружить молекулярный ион, т.к. он проявляется в виде двух сигналов M^+ и $(\text{M}+2)^+$ с соотношением интенсивностей 3:1 для хлорсодержащих и, соответственно, 1:1 – для бромсодержащих соединений. Такая форма сигналов объясняется тем, что атомы хлора имеют два основных изотопа ^{35}Cl (~75,5%) и ^{37}Cl (~24,5%), а атомы брома – ^{79}Br (~50,5%) и ^{81}Br (~49,5%).

- **Спектроскопия ПМР.** В ПМР-спектрах алкилгалогенидов увеличение электроотрицательности галогена в ряду от иода к фтору приводит к смещению сигнала протонов в более слабое поле, например, $\text{H}_3\text{C I}$ 2,16 м.д., $\text{H}_3\text{C Br}$ 2,68 м.д., $\text{H}_3\text{C Cl}$ 3,05 м.д., $\text{H}_3\text{C F}$ 4,26 м.д. Переход от фрагмента $\text{CH}_3\text{—Cl}$ до $\text{—CH}_2\text{—Cl}$ и $>\text{CH—Cl}$ смещает сигналы протонов от 3,05 м.д. к 3,44 м.д. и к 4,1 м.д. соответственно.

12.3. СИНТЕЗ ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫХ

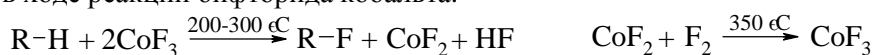
12.3.1. Получение галогенпроизводных из алканов

- **Фторалканы.** После 1940 г. химия фторпроизводных начала быстро развиваться. Фторирование свободным фтором приводит к полной деструкции молекулы углеводорода из-за высокой экзотермичности реакции и, как следствие, невозможности управлять процессом.



При недостаточном количестве фтора углерод выделяется в виде сажи. Причиной распада углерод-углеродной связи является высокая экзотермичность реакции. При сильном разбавлении фтора инертным газом уже удается осуществить реакцию замещения, но лучше использовать специальные приемы фторирования углеводородов.

- **Фторирование под действием трифторида кобальта.** Попеременное пропускание алканов и фтора над катализатором позволяет проводить фторирование и регенерировать трифторид кобальта из получаемого в ходе реакции бифторида кобальта.



Таким путем удастся синтезировать перфторированные углеводороды с очень высоким выходом. Из-за большого расхода фтора метод оказывается весьма дорогостоящим.

- **Хлор- и бромалканы.** Прямые реакции галогенирования, за исключением метана и еще нескольких алканов, не имеют практического применения. Подробно о методах синтеза хлор- и бромпроизводных из алканов см. в главе 7 «Алканы».
- **Иодалканы** нельзя получить реакцией прямого иодирования.

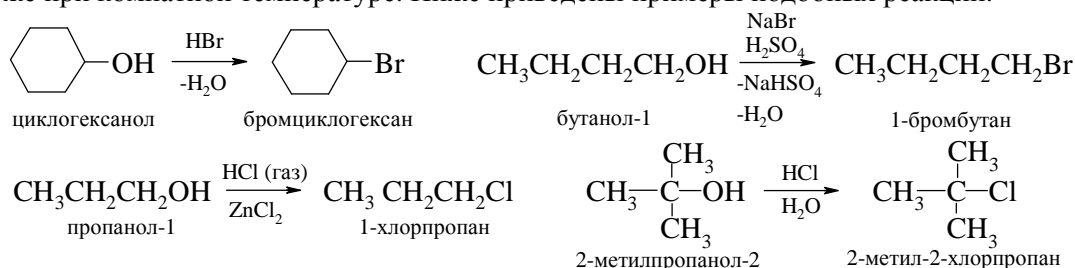
12.3.2. Синтез галогенпроизводных из спиртов

Ввиду того, что прямое галогенирование алканов не дает возможности избирательно ввести один атом галогена, а приводит к смеси продуктов с различной степенью замещения, то широкое распространение получили методы получения моногалогенпроизводных из спиртов.

- ❖ **Реакция с галогеноводородами.** Спирты легко реагируют с галогеноводородами с образованием алкилгалогенидов и воды. Этот метод имеет как промышленное, так и лабораторное значение и пригоден для получения хлор-, бром- и иодалканов. Скорость реакции зависит от строения спиртов и природы галогеноводорода. Реакционная способность спиртов падает в ряду: третичные спирты вторичные спирты первичные спирты, а также в ряду: иодоводород бромоводород хлороводород. Следует отметить, что с иодо- и бромоводородом реакции идут легко, тяжелее с хлороводородом, с фтороводородом реакция не идет, поэтому монофторалканы получают замещением атома брома или иода фторид-анионом по реакции обмена (см. далее раздел 12.3.7).

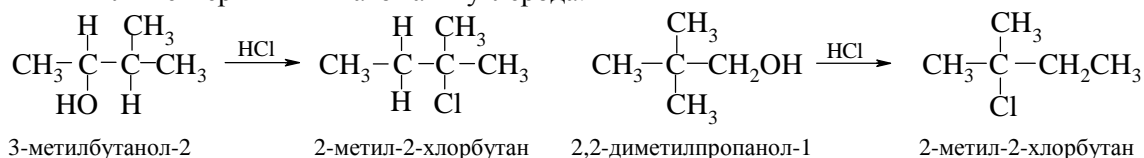
Обычно сухой газообразный галогеноводород пропускают через спирт. Реже, например, для третичных спиртов, процесс ведут с концентрированными растворами галогеноводородных кислот. Бромоводород иногда получают в реакционной смеси действием серной кислоты на бромид натрия.

Хлороводород реагирует с первичными спиртами обычно в присутствии хлорида цинка, а *трет*-бутиловый спирт превращается в хлорид при встряхивании с концентрированной соляной кислотой уже при комнатной температуре. Ниже приведены примеры подобных реакций.

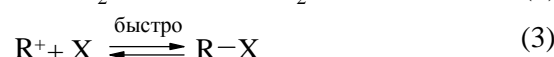
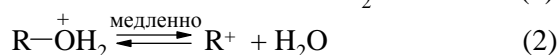
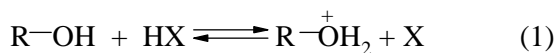


- **Перегруппировки.** Особенностью данных реакций являются возможность перегруппировок,

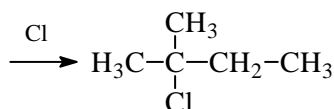
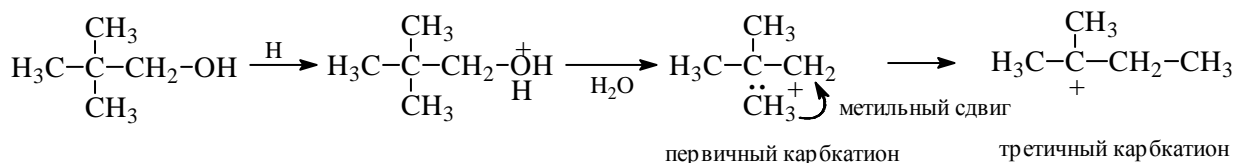
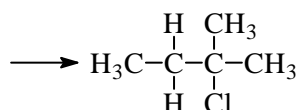
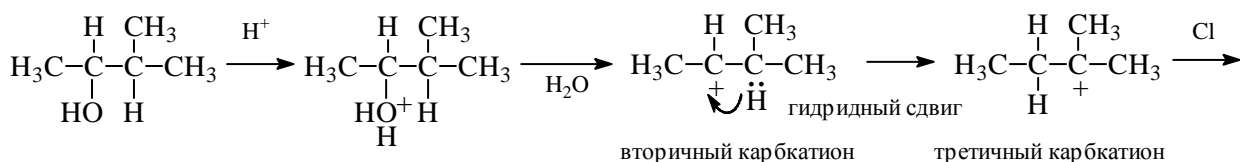
которые особенно легко протекают в случае расположения гидроксильной группы по соседству с третичными или четвертичными атомами углерода.



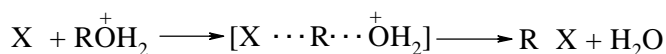
Наличие перегруппировок свидетельствует об образовании промежуточных карбокатионов – т.е. реакция протекает по механизму S_N1 . Процесс начинается с протонирования гидроксильной группы. Лимитирующая стадия реакции – диссоциация – приводит к карбокатиону, который быстро реагирует с нуклеофилом.



Если структура соединения обеспечивает возможность образования более устойчивого карбокатиона, то происходят 1,2-гидридные или 1,2-алкильные сдвиги.

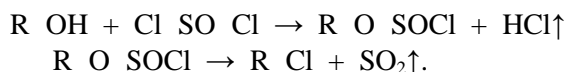


▪ *Линейные первичные спирты* не претерпевают перегруппировок, потому что они реагируют по S_N2 -механизму.

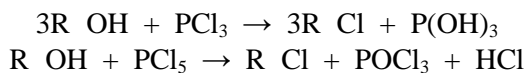


❖ **Действие галогенидов фосфора и серы.** Галогениды фосфора считаются одним из наиболее эффективных галогенирующих агентов. Однако в этом случае возможны побочные реакции образования эфиров фосфористой кислоты.

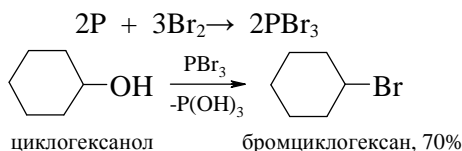
• **Использование тионилхлорида** удобно тем, что все побочные продукты – газы, которые легко удаляются при нагревании.



▪ *Алкилхлориды* получают также при взаимодействии спиртов с хлоридом фосфора(III) или хлоридом фосфора(V).



• **Бромалканы** можно получить действием на спирты бромидом фосфора(III) или смеси фосфора с бромом.



- **Иодалканы** синтезируют аналогично, обрабатывая спирты иодидом фосфора(III), образующегося при добавлении иода к суспензии красного фосфора в спирте.

- **Метилиодид** количественно получается при взаимодействии диметилсульфата с водным раствором иодида калия.



- **Фторпроизводные алканов** можно получить обработкой спиртов тетрафторидом серы.

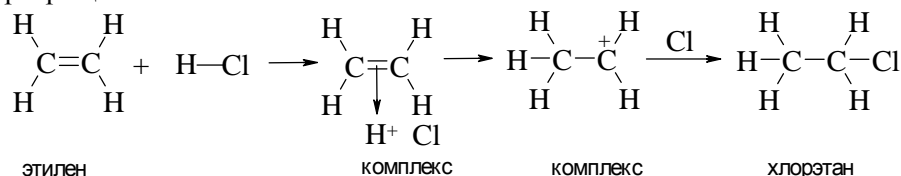


12.3.3. Синтез галогенпроизводных из олефинов

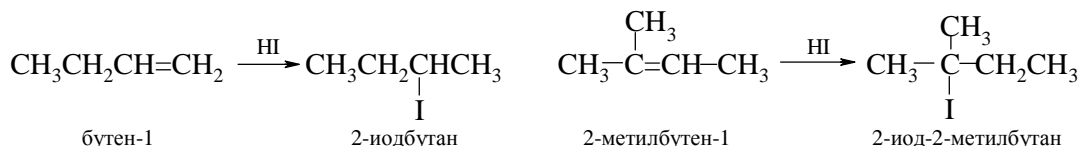
Подробно перечисленные ниже реакции рассматриваются в главе 8 «Алкены».

❖ **Синтез моногалогенпроизводных реакций присоединения галогеноводородов.** Взаимодействие алкенов с галогеноводородами зависит как от строения непредельного соединения, так и от кислотности H Hal . Изменение реакционной способности галогеноводородов относительно алкенов уменьшается в ряду: $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl} > \text{HF}$. Различают два основных механизма присоединения галогеноводородов к алкенам.

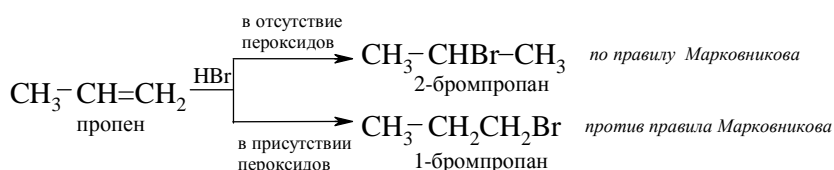
• **При электрофильном присоединении** галогеноводородов сначала образуется π -комплекс, который быстро превращается в карбокатион (σ -комплекс). Последний присоединяет нуклеофильную частицу Hal^- , превращаясь в галогеналкан.



Присоединение галогеноводородов к несимметричным алкенам происходит по правилу Марковникова.

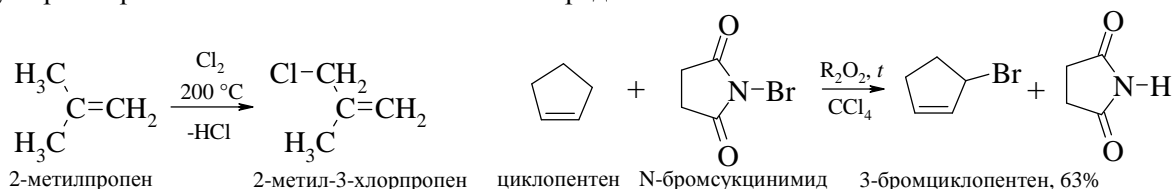


- **Свободно-радикальное присоединение.** В присутствии **перекисей** бромоводород присоединяется к алкенам согласно механизму A_R . Присоединение идет против правила Марковникова.

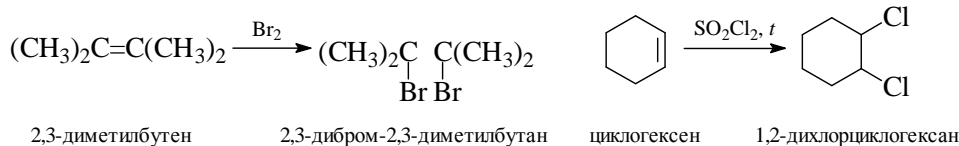


В реакцию радикального присоединения не вступают хлоро- и фтороводороды из-за высокой энергии гомолитического расщепления связи водород-галоген, а энергия атомарного иода недостаточна для разрыва π -связи алкена.

❖ **Аллильное галогенирование.** Высокотемпературное галогенирование алкенов или действие на них *N*-бромсукцинимид приводит к замещению в α -положении по отношению к двойной связи (*аллильное замещение*). Реакция замещения в аллильное положение протекает по радикальному механизму через образование стабильного аллильного радикала.



❖ **Синтез вицинальных дигалогенпроизводных реакцией присоединения галогенов.** Приведем несколько примеров получения вицинальных дигалогенпроизводных.

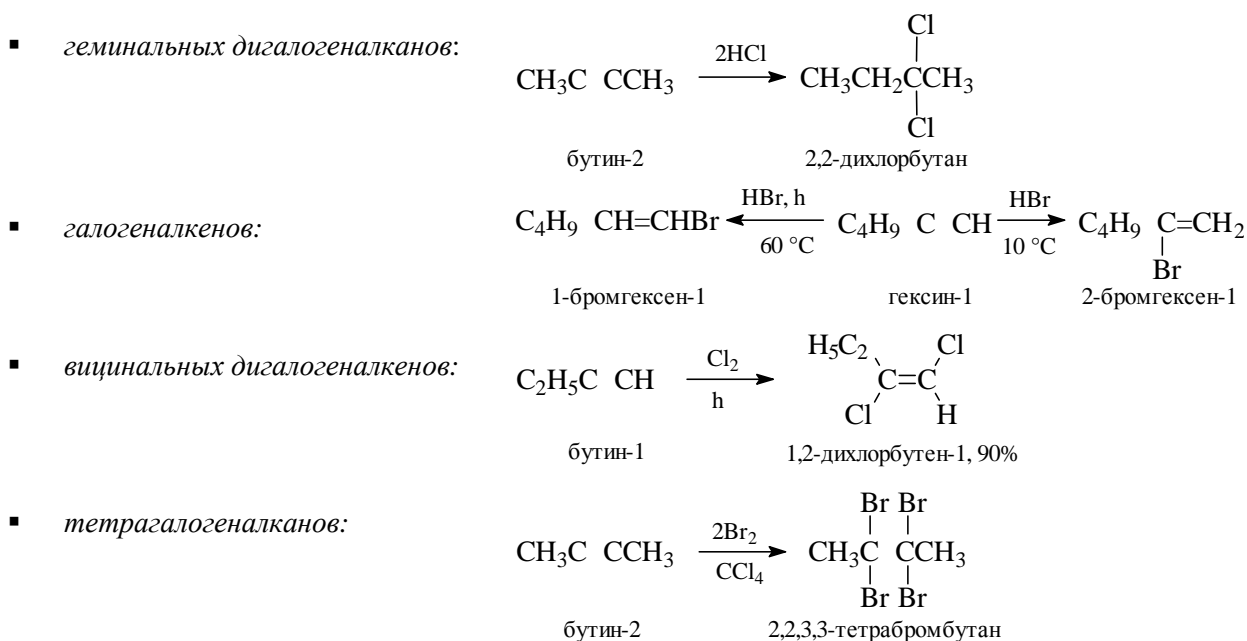


❖ **Синтез 1,3-дигалогенпроизводных реакцией присоединения галогенов.** Простым способом получения триметиленбромида $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ является присоединение бромоводорода к аллилбромиду при низкой температуре.



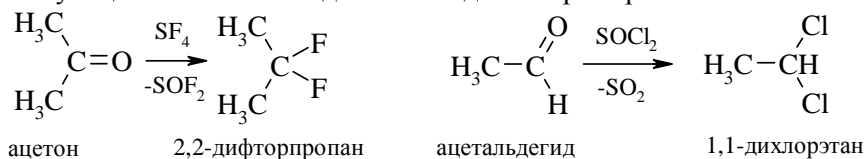
12.3.4. Синтез галогенпроизводных из ацетиленовых углеводов

В главе 9 «Алкины» подробно рассматривалось присоединение галогеноводородов и галогенов по тройной связи, приводящие в зависимости от реагентов и условий проведения реакции к образованию различных галогенпроизводных, например:



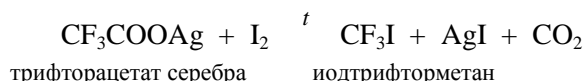
12.3.5. Синтез дигалогенпроизводных из альдегидов и кетонов

При действии на альдегиды и кетоны галогенидов фосфора и серы (PCl_5 , PBr_3 , SOCl_2 , SF_4) получают соответствующие геминальные дигалогениды. Например:



12.3.6. Синтез галогенпроизводных из карбоновых кислот

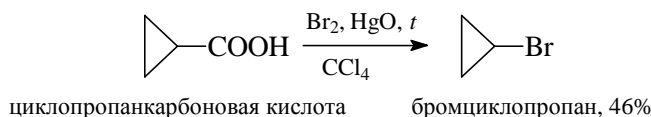
Декарбосилирование серебряных солей карбоновых кислот в присутствии галогенов приводит к алкилгалогенидам (реакция Бородин¹-Хунсдиккера²).



Более простой вариант подразумевает действие галогена на раствор кислоты в тетрахлорметане в присутствии оксида ртути.

¹ Бородин А. (1833-1887) – русский химик и композитор. Исследования в области органического синтеза, в т.ч. получения галогенпроизводных карбоновых кислот и конденсации альдегидов.

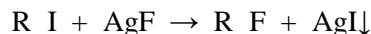
² Хунсдиккер Г. (р. 1904) – немецкий химик. Развил реакцию Бородин в практический метод (1939 г.), разработал метод получения макроциклических кетонов из -галогеналкилацетоуксусных эфиров (реакция Хунсдиккера).



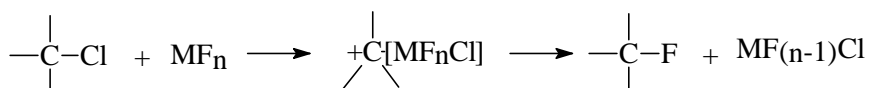
12.3.7. Реакции обмена

Фтор- и иодпроизводные, которые трудно получить другими методами, можно синтезировать из доступных хлор- и бромалканов реакциями обмена.

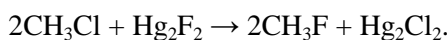
❖ **Монофторпроизводные** обычно получают по механизму нуклеофильного замещения, например, действием фторида серебра на иодпроизводные углеводородов.



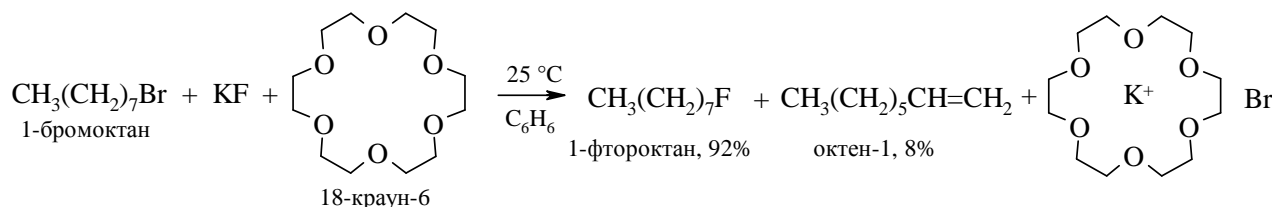
▪ Альтернативно в реакциях обмена используют и другие фториды металлов, относящиеся к кислотам Льюиса.



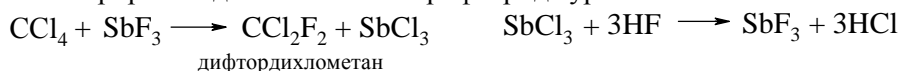
Например:



▪ Увеличить реакционную способность галогенид-иона позволяет проведение реакции в присутствии *краун-эфиров* (подробнее см. Главу 14 «Простые эфиры»), которые прочно связывают протон. Таким образом существенно увеличивается нуклеофильность галогенид-аниона.



❖ **Ди- и полифторалканы.** Для обмена на фтор двух и более атомов галогена у одного атома углерода применяют хлорпроизводные алканов и трифторид сурьмы.



Дифтордихлорметан (*фреон-12*) далее используют для получения тетрафторэтилена, который легко полимеризуется до политетрафторэтилена (*тефлон, фторопласт-4*).

❖ **Моноиодпроизводные** лучше всего получать по реакции обмена действием иодида натрия в ацетонном растворе на соответствующие алкилхлориды и бромиды, так как хлорид и бромид натрия в ацетоне нерастворимы (*реакция Финкельштайна*).



12.4. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫХ

12.4.1. Реакции нуклеофильного замещения

Химические свойства галогеналканов в значительной степени определяются полярностью связи углерод-галоген, которая падает в ряду: $\text{R I} > \text{R Br} > \text{R Cl} > \text{R F}$ (см. Табл. 12.2). Легче всего подвергается замещению (наиболее подвижен) атом иода, что связано с его большой поляризуемостью, однако алкилиодиды относительно дороги и поэтому могут быть использованы лишь в лабораторных синтезах. Хлориды и бромиды мало различаются по реакционной способности, и по этой причине в промышленных синтезах предпочитают использовать более доступные и дешевые алкилхлориды. Фторпроизводные алканов для этих целей непригодны, т.к. фтор вследствие малой поляризуемости слишком инертен. Способность к поляризуемости связей зависит от размеров атома галогена: чем дальше от ядра находятся электроны внешнего энергетического уровня, тем больше их подвижность. Эта способность может быть представлена следующим рядом: $\text{C-F} < \text{C-Cl} < \text{C-Br} < \text{C-I}$. С другой стороны, на скорость реакции замещения атома галогена сильно влияет строение углеводородного радикала.

Фреоны (хладоагенты) обозначают номерами, в которых последняя цифра показывает число атомов фтора, а предпоследняя – число атомов водорода +1, например: CCl_2F_2 фреон-12, CHF_2Cl фреон-22.

Замещение протекает под действием частиц, имеющих избыточную электронную плотность – *нуклеофилов*. Общие сведения о нуклеофилах были рассмотрены в главе 4 «Химические реакции органических соединений».

Таблица 12.2

Некоторые характеристики связи C-Hal в галогеналканах

Связь	Энергия, кДж/моль	Дипольный момент, D	Длина, нм	Ковалентный радиус галогена, нм
C F	443	1,81	0,141	0,060
C Cl	328	1,83	0,176	0,099
C Br	279	1,79	0,191	0,114
C I	240	1,60	0,210	0,136

Галогеналканы вступают в многочисленные реакции нуклеофильного замещения (см. таблицу 12.3). Поэтому во многих синтезах они служат ключевыми соединениями. Реакции, в которых в качестве нуклеофила выступает растворитель, называются реакциями *сольволиза*. Такие реакции широко распространены в органической химии и играют важную роль. К ним относятся реакции *гидролиза* (нуклеофил – вода), *аммонолиза* (нуклеофил – жидкий аммиак), *алкоголиза* (нуклеофил – спирт) и т.д. Реакции гидролиза относятся к числу важнейших биохимических процессов.

Таблица 12.3

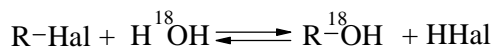
Реакции нуклеофильного замещения в галогеналканах

Схема реакции	Продукт реакции
$R:X + :OH \rightarrow R:OH + :X$	спирт
$R:X + H_2O \rightarrow R:OH + HX$	спирт
$R:X + :OR' \rightarrow R:OR' + :X$	простой эфир (<i>p-я Вильямсона</i>)
$R:X + :C \equiv CR' \rightarrow R:C \equiv CR' + :X$	алкины
$R:X + Na^+R' \rightarrow R:R' + NaX$	алканы (<i>синтез Вюрца</i>)
$R:X + :CN \rightarrow R:CN + :X$	нитрилы (<i>p-я Кольбе</i>)
$R:X + :OCOR' \rightarrow R:OCOR' + :X$	сложные эфиры
$R:X + :NH_3 \rightarrow R:NH_2 + H:X$	амины (<i>p-я Гофмана</i>)
$R:X + :NH_2R' \rightarrow R:NHR' + H:X$	вторичные амины
$R:X + :NR_2' \rightarrow R:NR_2' + H:X$	третичные амины
$R:X + :NR_3 \rightarrow R_4:N^+X$	четвертичные соли аммония
$R:X + :P(C_6H_5)_3 \rightarrow [R:P(C_6H_5)_3]^+X^-$	соли фосфония
$R:X + :SH \rightarrow R:SH + :X$	тиолы (меркаптаны)
$R:X + :SR' \rightarrow R:SR' + :X$	тиоэфиры (сульфиды)
$R:X + :N_3 \rightarrow R:N_3 + :X$	азиды
$R:X + :SCN \rightarrow R:SCN + :X$	тиоцианаты
$R:X + [CH(CO_2C_2H_5)_2] \rightarrow R:CH(CO_2C_2H_5)_2 + :X$	алкилмалоновые эфиры
$R:X + [CH_3COCHRCO_2C_2H_5] \rightarrow CH_3COCHRCO_2C_2H_5 + :X$	ацетоуксусные эфиры

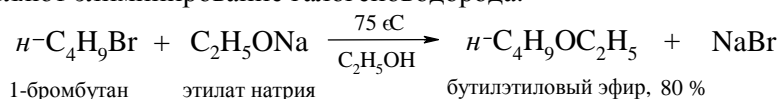
• **Реакции замещения** атома галогена на различные нуклеофильные группы широко используются в органических синтезах. Рассмотрим важнейшие из них.

▪ **Реакция обмена** одного галогена на другие имеет препаративное значение, как метод получения фтор- и иодпроизводных, которые трудно синтезировать другими путями (подробнее см. «Синтез галогеналканов»).

▪ **Гидролиз алкилгалогенидов** в качестве препаративного метода синтеза спиртов имеет ограниченное значение, поскольку спирты, как правило, более доступны, чем алкилгалогениды. Гидролиз первичных алкилгалогенидов используют для синтеза спиртов, меченных ^{18}O , применяющихся при изучении механизмов реакций.

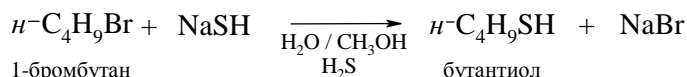


▪ **Синтез простых эфиров** по реакции Вильямсона¹ осуществляют замещением галогена на алкоксидную группу. Реакцию проводят в присутствии одноименных спиртов, т.к. последние, как доноры электронов, подавляют элиминирование галогеноводорода.

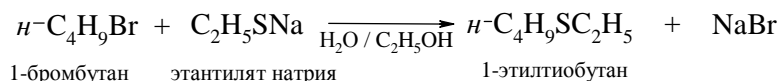


¹ Вильямсон (Уильямсон) А. (1824-1904) – английский химик-органик. Основные исследования посвящены простым эфирам.

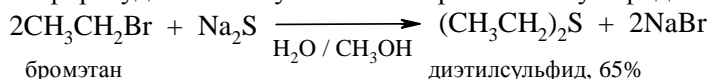
■ **Синтез тиолов и тиоэфиров.** Наиболее удобным реагентом для получения тиолов является гидросульфид натрия.



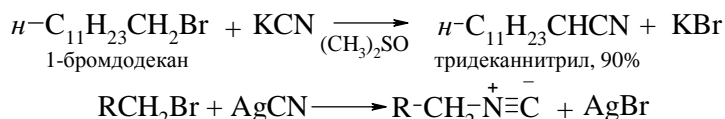
Несимметричные тиоэфиры получают аналогично простым эфирам под действием натриевых производных тиолов.



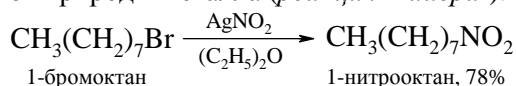
Симметричные тиоэфиры удобнее получать алкилированием сульфида натрия.



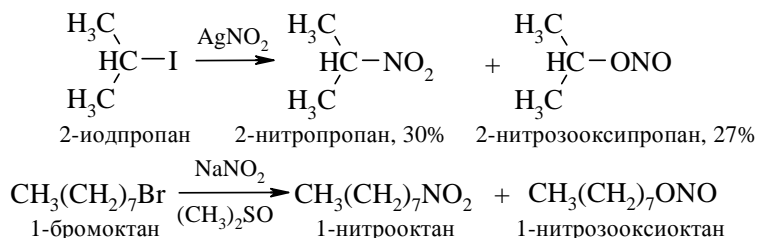
■ **Синтез нитрилов и изонитрилов.** Цианид анион ($\text{C} \text{N}^-$) относится к числу *амбидентных* ионов – соединений, имеющих два реакционных центра, поэтому в качестве нуклеофильного центра может выступать как атом углерода, так и атом азота. Взаимодействие алкилгалогенидов с цианидами металлов первой группы очень важно в препаративном отношении. Цианиды щелочных металлов алкилируются алкилгалогенидами с образованием нитрилов, в то время как цианиды серебра дают изонитрилы.



■ **Синтез нитроалканов и нитроэфиров.** Нитрит-анион ($:\text{NO}_2^-$) также является амбидентным ионом. Первичные иодиды и бромиды алкилов в неполярных растворителях реагируют с нитритами только по атому азота независимо от природы металла (*реакция Майера*¹).



В случае вторичных и третичных алкилгалогенидов, а также при алкилировании нитритов в полярных растворителях кроме нитропроизводных всегда образуются еще и алкиловые эфиры азотистой кислоты.



Реакции нуклеофильного замещения идут только в жидкой фазе, обычно в растворах. В газовой фазе они идти не могут, т.к. диссоциация, например, связи C–Cl требует затраты более 920 кДж/моль. В жидкой фазе затрата энергии на диссоциацию значительно ниже (около 250 кДж/моль) благодаря выделению теплоты сольватации ионов.

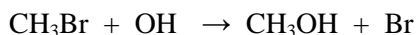
Скорость замещения атомов галогенов в галогеналканах весьма различна и в значительной степени зависит от строения радикалов, с которыми связан атом галогена, а также от природы галогена, нуклеофила и растворителя. Заключение о влиянии строения радикала на скорость нуклеофильного замещения можно сделать, сравнивая относительные скорости гидролиза метилбромида и *трет*-бутилбромида, в присутствии гидроксильных ионов. Для объяснения различной кинетики этих реакций, а также ряда других наблюдений, было высказано предположение, что реакция нуклеофильного замещения может протекать по двум различным механизмам (К. Ингольд, Э. Хьюз², 30-е годы XX в.), причем в определенных условиях могут иметь место оба процесса одновременно. Рассмотрим эти механизмы.

12.4.2. Механизм бимолекулярного нуклеофильного замещения (S_N2)

Рассмотрим первую реакцию.

¹ Майер В. (1848-1897) – немецкий химик. Работал в Германии и Швейцарии. Основные работы в области органической химии, в частности, он установил строение салициловой кислоты, открыл тиофен, оксимы.

² Хьюз Э. (1906-1963) – английский химик. Ученик К. Ингольда. Исследования в области механизмов органических реакций.

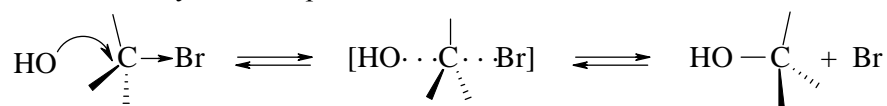


Считается, что в этой реакции гидроксид-анион атакует положительно заряженный атом углерода в «тыл» от уходящей группы – бромид-аниона. При взаимодействии электронной пары атома кислорода с электронакцепторным атомом углерода образуется *переходное состояние*.

В представлениях теории молекулярных орбиталей переходное состояние возникает в результате перекрывания высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) нуклеофила и низшей свободной молекулярной (НСМО) орбитали реагирующей молекулы. В переходном состоянии орбитали нуклеофила и уходящей группы перекрываются с противоположными долями одной и той же p -орбитали атома углерода, находящегося в состоянии sp^2 -гибридизации. p -Орбиталь расположена перпендикулярно плоскости, в которой расположены С-Н связи. Отрицательный заряд распределен между атомами брома и кислорода.

Такое состояние возможно только на максимуме кривой потенциальной энергии и ни в коем случае не может рассматриваться как промежуточное соединение – *интермедиат*. При переходе с потерей энергии к химическому соединению одна из групп должна уйти, так как атом углерода не может иметь более четырех заместителей и, следовательно, удерживать более 8 электронов.

В процессе образования переходного состояния связь углерод-кислород усиливается, а связь углерод-галоген ослабевает, причем разрыв старой связи и образование новой происходит одновременно (энергетическая диаграмма реакции представлена на рис. 12.1). В общем, механизм этой реакции можно представить следующим образом:



Таким образом, реакция протекает как *одностадийный синхронный процесс*.

В реакции участвуют два реагента, следовательно, реакция бимолекулярная. Действительно, было установлено, что скорость реакции гидролиза метилбромида зависит от концентрации обоих реагентов в соответствии с уравнением:

$$V = k \cdot [\text{CH}_3\text{Br}] \cdot [\text{OH}^-], \text{ где } k - \text{константа химической реакции.}$$

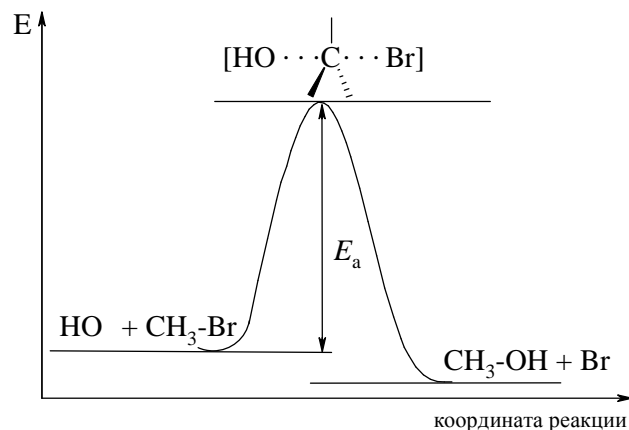
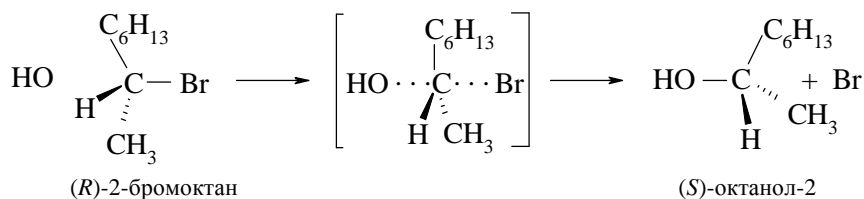


Рис. 12.1. Энергетическая диаграмма S_N2 реакции

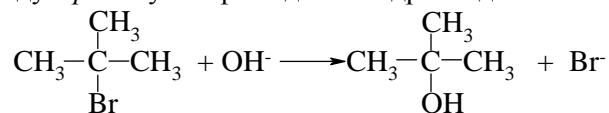
- **Стереохимические аспекты реакции.** В случае проведения реакции на оптически активном соединении происходит *обращение конфигурации* асимметрического атома углерода.



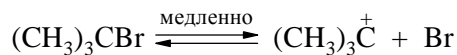
Именно для объяснения обращения конфигурации в S_N2 реакциях впервые была выдвинута идея об атаке с «тыла». По мере приближения гидроксильной группы к атому углерода три связи начинают раздвигаться, пока не достигнут в переходном состоянии плоского расположения, затем, по мере отхода атома брома, они снова приобретают тетраэдрическое расположение, но противоположное исходному. Поэтому процесс образно называют «*выворачиванием зонтика*».

12.4.3. Механизм мономолекулярного нуклеофильного замещения (S_N1)

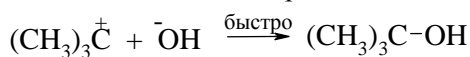
Рассмотрим реакцию между *трет*-бутилбромидом и гидроксид-анионом.



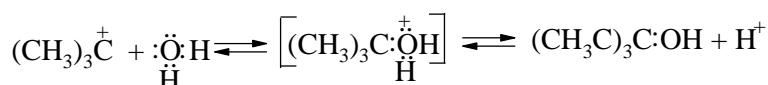
По общепринятым представлениям реакция осуществляется как двухстадийный процесс. Первая стадия – обратимая – диссоциация галогеналкила на ионы.



Диссоциация ковалентной связи энергетически невыгодный процесс. Она облегчается тем, что полученные карбокатион и бромид-анион стабилизируются за счет сольватации молекулами растворителя. Карбокатион далее быстро реагирует с молекулами реагента (или растворителя), способными давать пару электронов для заполнения вакантной орбитали атома углерода.



или



Карбокатион – реально существующий интермедиат, поэтому он имеет меньшую внутреннюю энергию по сравнению с переходным состоянием, через которое протекает его образование (см. энергетическую диаграмму реакции на рис. 12.2).

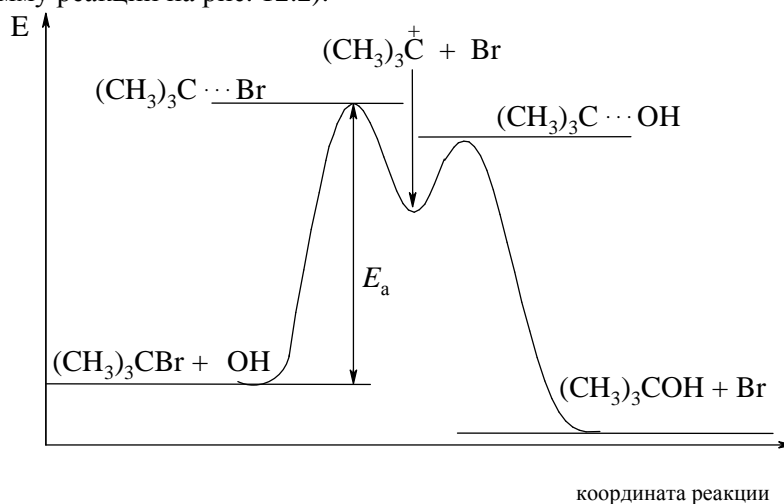


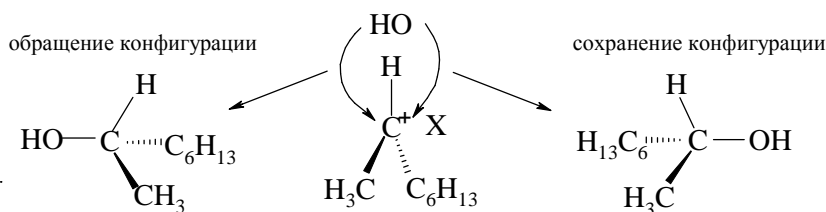
Рис. 12.2. Энергетическая диаграмма S_N1 реакции

➤ **Скорость многостадийной реакции** определяется скоростью самой медленной (*лимитирующей*) стадии.

Лимитирующая стадия в данном случае – образование карбокатиона – не зависит от концентрации щелочи. Поэтому этот мономолекулярный процесс, а механизм реакции обозначают как S_N1 . На практике было установлено, что в таком случае скорость реакции действительно зависит только от концентрации галогеналкила и не зависит от концентрации щелочи.

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

• **Стереохимические аспекты реакции.** При проведении реакции с оптически активным алкилгалогенидом в условиях механизма S_N1 происходит частичная *рацемизация* – образуется два энантиомерных спирта.



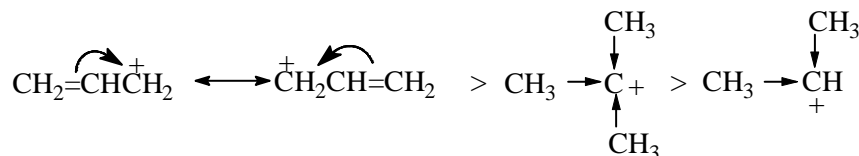
Реакция протекает через карбокатион, имеющий плоскую структуру. Следовательно, нуклеофил может его атаковать с двух сторон. Частичная, а не полная рацемизация объясняется экранированием фронтальной стороны, уходящим ионом галогена.

12.4.4. Факторы, влияющие на протекание реакций по механизмам S_N1 и S_N2

Целый ряд факторов способствует протеканию реакции или по механизму S_N1 , или по механизму S_N2 . В частности, к таким факторам относятся строение галогенпроизводного, природа уходящей группы, нуклеофильность реагента и растворитель.

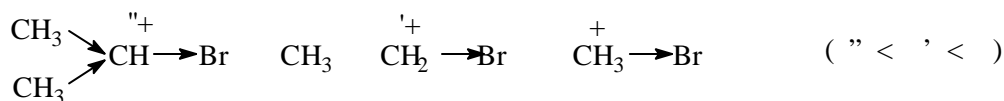
- **Влияние структуры галогенпроизводного.**

В механизме S_N1 на лимитирующей стадии образуется карбокатион. По этому механизму будут протекать реакции с соединениями, которые дают стабильные карбокатионы. Способность галогенпроизводных реагировать по механизму S_N1 падает в ряду: $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2 \text{ Hal} > \text{Alk}_3\text{C Hal} > \text{Alk}_2\text{CH Hal}$, т.к. соответственно уменьшается устойчивость карбокатионов (Alk = алкил).



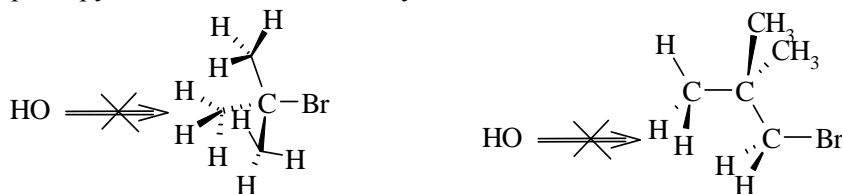
В случае аллильного карбокатиона высокая устойчивость связана с делокализацией положительного заряда в результате его взаимодействия с π -электронной системой, остальные алкильные карбокатионы стабилизированы электронодонорным действием алкильных групп (+I-эффект).

В механизме S_N2 на лимитирующей стадии нуклеофил атакует положительно заряженный атом углерода. Величина этого заряда определяет легкость протекания реакции. Способность галогенпроизводных реагировать по механизму S_N2 растет в ряду: $\text{Alk}_2\text{CH Hal} > \text{AlkCH}_2 \text{ Hal} > \text{CH}_3 \text{ Hal}$. В этом ряду максимальный положительный заряд имеет атом углерода в метильной группе, который не компенсируется за счет +I-эффекта алкильных групп.



Наличие рядом со связью C-Hal электроноакцепторных групп увеличивает положительный заряд на атоме углерода и соответственно увеличивает скорость реакции по механизму S_N2 , например бромуксусная кислота ($\text{Br}-\text{CH}_2-\text{COOH}$), являясь по строению соединением с вторичным атомом углерода, реагирует с нуклеофилами быстрее метилбромида с первичным атомом углерода.

Одновременно с электронным фактором действует и *стерический* (пространственный) фактор. В третичных алкилгалогенидах нуклеофил не может подойти на расстояние необходимое для взаимодействия с положительно заряженным атомом углерода из-за экранирующего действия трех алкильных групп, которые полностью закрывают заднюю полусферу молекулы. Поэтому третичные алкилгалогениды реагируют только по механизму S_N1 .



стерические препятствия при замещении *трет*-бутилбромида и неопентилбромида по механизму S_N2

Даже в случае неопентилгалогенидов экранирование метильными группами электрофильного атома углерода не позволяет реализовываться механизму S_N2 .

Влияние стерических факторов на скорость реакции замещения алкилбромидов в ацетоне при температуре 25 °C была изучена с помощью изотопов атомов брома (см. Табл. 12.4).

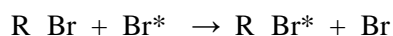


Таблица 12.4

Относительная скорость реакции замещения для различных алкилбромидов

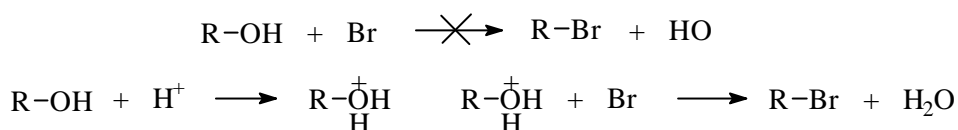
R	CH ₃	CH ₃ CH ₂	CH ₃ CH ₂ CH ₂	(CH ₃) ₂ CH	(CH ₃) ₃ C
Относительная скорость	100	1,31	0,81	0,015	0,004

• **Влияние природы уходящей группы.** В случае протекания процесса по механизму S_N1 природа галогена влияет на его скорость. Энергия связи C-Hal уменьшается в ряду: $F > Cl > Br > I$. Так как лимитирующая стадия это - разрыв связи углерод-галоген, то наименьшая реакционная способность будет у фторпроизводных.

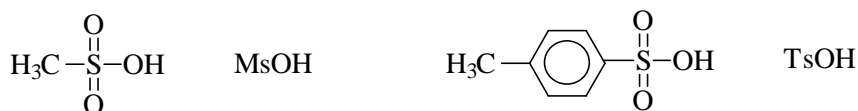
В целом уходящая группа должна обладать *малой основностью*, поэтому анион I^- , соответствующий наиболее сильной галогеноводородной кислоте HI, является в этом ряду самым слабым основанием и, соответственно, лучше всего уходит. Например, относительные скорости реакций замещения по механизму S_N2 для различных алкилгалогенидов соотносятся следующим образом:



По этой же причине невозможно провести обратную реакцию – замещение гидроксильной группы в спиртах на галоген в нейтральных условиях (см. раздел «Способы получения»). Гидроксид-анион является сильным основанием и, следовательно, плохой уходящей группой. Однако в присутствии кислот замещение в спиртах протекает легко, т.к. в этом случае гидроксильная группа протонируется, а уходящая группа – молекула воды – слабое основание.



Лучшими уходящими группами являются алкил- и арилсульфонат-анионы, обладающие очень низкой основностью. В органической химии широко используются эфиры метансульфокислоты (*мезилаты*) и *n*-толуолсульфокислоты (*тозилаты*). Для сокращения вместо структур сульфонатных групп часто используют соответствующие буквенные обозначения **Ms** и **Ts** (**Tos**).

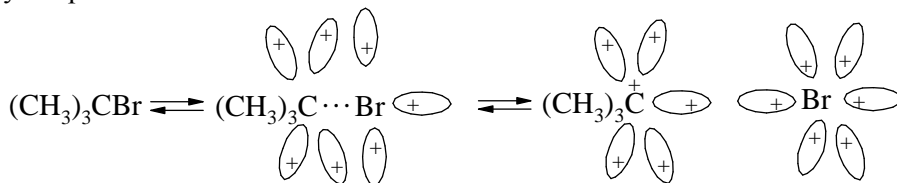


По легкости замещения уходящие группы можно расположить в следующий ряд:



• **Влияние растворителя.**

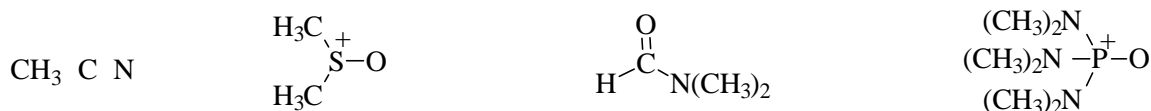
■ Механизм S_N1 предпочтительно реализуется в полярных протонных растворителях (вода, муравьиная кислота, этанол и т.п.). Дипольные молекулы этих растворителей способствуют диссоциации, сольватируя образовавшиеся ионы.



■ Механизм S_N2 обычно осуществляется в среднеполярных апротонных растворителях (тетрагидрофуран, диоксан, ацетон). Считается, что молекулы таких растворителей за счет электронных пар атома кислорода сольватируют ион металла и увеличивают нуклеофильность реагента.

Полярные протонные растворители за счет образования водородных связей в большей степени стабилизируют анион нуклеофила, чем переходное состояние, в котором отрицательный заряд делокализован.

■ Резкое увеличение скорости реакции замещения наблюдается при использовании *апротонных* биполярных растворителей, которые, с одной стороны, имеют высокую диэлектрическую постоянную и большой дипольный момент, а, с другой стороны, не образуют водородных связей. Типичными представителями этой группы растворителей являются ацетонитрил, диметилсульфоксид (ДМСО), диметилформамид (ДМФА), гексаметилфосфотриамид (ГМФТА).



ацетонитрил (3,52D, 36) ДМСО (3,96D, 48)

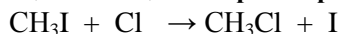
ДМФА (3,82D, 38)

ГМФТА (4,30D, 30)

Влияние полярности растворителя на скорость реакции замещения можно оценить из данных табл. 12.5 и 12.6.

Таблица 12.5

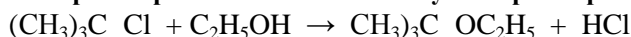
Относительная скорость реакции замещения в растворителях различной полярности



Растворитель	CH ₃ OH	HCONH ₂	HCONHCH ₃	CH ₃ CON(CH ₃) ₂
ϵ	1,7	3,7	3,83	3,81
Относительная скорость	1	12,5	1,2·10 ⁶	7,4·10 ⁶

Таблица 12.6

Влияние полярности растворителя на относительную скорость реакции замещения

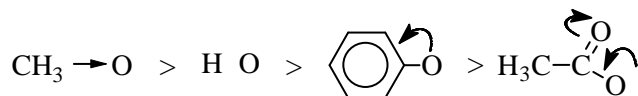


Растворитель	H ₂ O	20% C ₂ H ₅ OH	40% C ₂ H ₅ OH	C ₂ H ₅ OH
ϵ	80,4			24
Относительная скорость	100	14	0,1	0,01

• **Влияние нуклеофильности реагента.** Чем выше нуклеофильность реагента, тем более вероятен механизм S_N2 из-за понижения величины активации переходного состояния, в то время как при осуществлении механизма S_N1 нуклеофильность не имеет значения. Высокая концентрация нуклеофильного реагента также благоприятствует S_N2-реакции, так как он участвует в лимитирующей стадии.

Нуклеофил атакует атом углерода, имеющий положительный заряд, поэтому, чем больше заряд на атакующей частице, тем сильнее нуклеофильные свойства. Анионы более сильные нуклеофилы по сравнению с нейтральными молекулами: S²⁻ > HS⁻ > H₂S.

Наличие у реакционного центра атакующей частицы электрон-донорных заместителей увеличивает нуклеофильность, а электроноакцепторные заместители соответственно уменьшают. В нижеприведенном ряду нуклеофильные свойства уменьшаются.

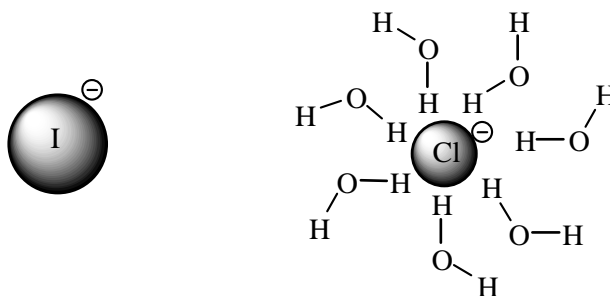


Для атомов, находящихся в одном периоде таблицы Менделеева, нуклеофильность увеличивается с уменьшением порядкового номера, так как с увеличением порядкового номера увеличивается заряд ядра и электронные пары притягиваются сильнее:



Для атомов, находящихся в одной группе таблицы Менделеева, нуклеофильность увеличивается с увеличением порядкового номера: I⁻ > Br⁻ > Cl⁻ > F⁻. Нуклеофильность во многом определяется легкостью *поляризации* электронных пар, поэтому с увеличением радиуса иона электроны на внешнем слое меньше удерживаются зарядом ядра и легче поляризуются.

Однако приведенное выше изменение нуклеофильности для галогенид-анионов характерно для протонных растворителей. Возможность сольватирования анионов сильно влияет на их нуклеофильные свойства.



В анионах большого размера, например иода, отрицательный заряд стабилизируется его делокализацией по большой поверхности иона. В анионах меньшего размера, например хлора, стабилизация достигается возможностью образования водородных связей с молекулами растворителя. Следовательно, в реакциях нуклеофильного замещения анион перед атакой по электрофильному центру должен «потерять» сольватную оболочку, на что необходимы затраты энергии.

В полярных апротонных растворителях анионы не сольватированы, поэтому в растворе ДМФА

нуклеофильность галогенид-ионов уменьшается в ряду: $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$.

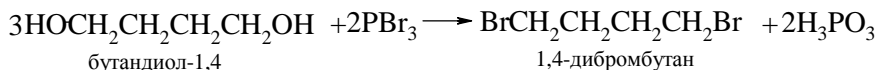
В целом по нуклеофильности реагенты можно подразделить на несколько групп:

- *очень сильные нуклеофилы* – I^- , HS^- , SCN^- (относительная активность $>10^5$);
- *сильные нуклеофилы* – Br^- , HO^- , RO^- , CN^- , N_3^- (относительная активность $\sim 10^4$);
- *умеренные нуклеофилы* – Cl^- , F^- , RCOO^- , NH_3 (относительная активность $\sim 10^3$);
- *слабые нуклеофилы* – H_2O , ROH (относительная активность 1);
- *очень слабые нуклеофилы* – RCOOH (относительная активность $\sim 10^{-2}$).

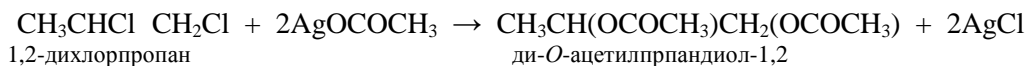
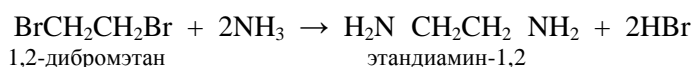
Следует также отметить, что сильные нуклеофилы одновременно являются сильными основаниями и многие реакции нуклеофильного замещения сопровождаются процессами отщепления. В некоторых случаях продукт реакции элиминирования является основным. Подробно о реакциях отщепления смотри в разделе «Получение алкенов» главы 8 «Алкены».

12.5. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫХ

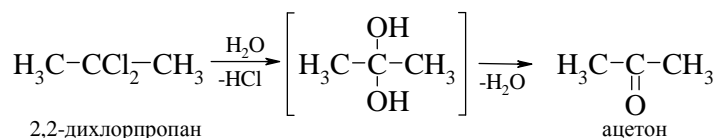
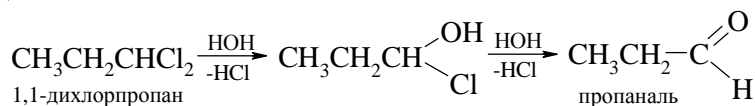
Два атома галогена в углеводородной цепи могут быть размещены различным образом. Наиболее интересными вариантами является их нахождение у одного атома углерода (*геминальные* дигалогениды), у двух соседних атомов (*вицинальные* дигалогениды) и у концевых углеродных атомов. Специальные методы получения различных дигалогенпроизводных рассмотрены в разделе «Синтез галогенпроизводных». Кроме того, для их получения можно использовать методы синтеза моногалогенпроизводных, применяя в качестве исходных соединений бифункциональные соединения. Например:



По своей реакционной способности дигалогенпроизводные предельного ряда вполне сходны с алкилгалогенидами. Оба галогена в этих соединениях можно замещать на различные нуклеофильные группы (OH , SH , NH_2 , CN), и получать, таким образом, различные дизамещенные производные углеводородов, например:

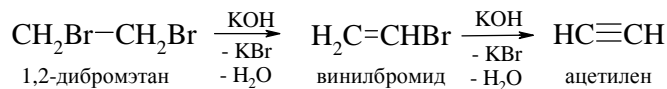


❖ **Гидролиз.** Если оба атома галогена находятся при одном углеродном атоме, то при гидролизе получаются альдегиды и кетоны.

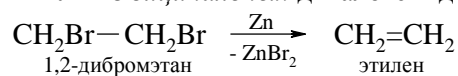


❖ **Элиминирование.** При действии щелочей в зависимости от температуры реакции и концентрации щелочи происходит обычно отщепление одной или двух молекул галогеноводорода.

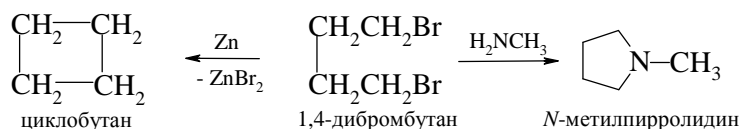
■ Из *вицинальных* дигалогенпроизводных сначала получают винильные производные, а затем ацетиленовые углеводороды.



■ При использовании цинковой пыли из *вицинальных* дигалогенидов образуются алкены.



■ У *дигалогенпроизводных*, содержащих атомы галогена в положении 1,3- и, особенно, в положениях 1,4- или 1,5-, проявляется явно выраженное стремление к образованию циклических соединений. Подобные синтезы мы рассматривали в главе 11 «Циклоалканы».



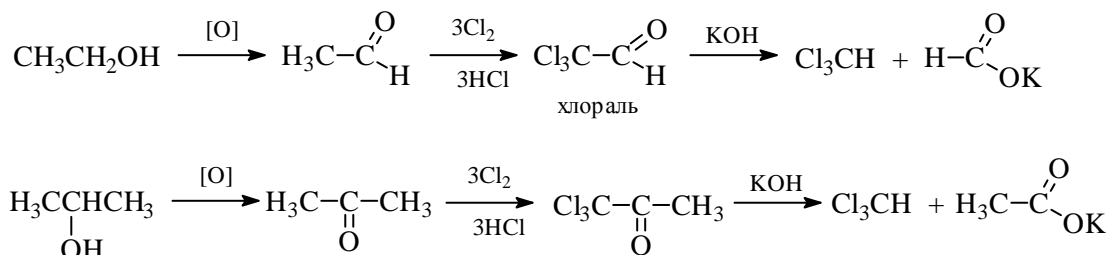
12.6. СИНТЕЗ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГАЛОФОРМОВ

Среди галогенпроизводных, в которых три атома галогена находятся при одном атоме углерода, важнейшими являются простейшие члены этого ряда – тригалогенпроизводные метана CHX_3 , которые также называют *галоформами*. Наибольшее значение имеют хлороформ CHCl_3 , бромформ CHBr_3 и иодоформ CHI_3 .

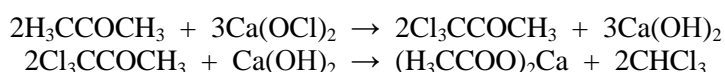
Хлороформ – тяжелая жидкость, мало растворима в воде, хорошо растворяется в спирте и эфире. Хлороформ широко используется в качестве растворителя и исходного вещества в различных органических синтезах. Раньше он широко применялся в качестве дыхательного общенаркотического средства. Однако из-за нежелательного побочного действия на сердце и печень он полностью вытеснен диэтиловым эфиром.

12.6.1. Синтез хлороформа

❖ **Галоформная реакция.** При взаимодействии хлора в щелочном растворе с этиловым или изопропиловым спиртами, а также с ацетальдегидом или ацетоном образуется хлороформ. Первоначально под действием окислителя спирты окисляются, соответственно, до уксусного альдегида и ацетона. Далее подвижные α -водородные атомы метильных групп этих соединений подвергаются замещению на атомы хлора. В трихлорацетальдегиде (*хлорале*) и трихлорацетоне два соседних атома имеют значительные положительные заряды – связь между ними непрочная и легко расщепляется под действием щелочи, образуя хлороформ и соли муравьиной и уксусной кислоты соответственно. Последняя реакция называется *галоформным расщеплением*. Этим путем хлороформ был впервые получен в 1831 г. Ю. Либихом.

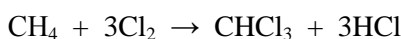


Для получения этого соединения также применяется хлорная известь $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ в $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

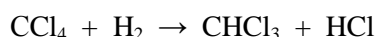


В галоформную реакцию вступают все соединения, содержащие группировку $\text{CH}_3\text{COC}-$ или $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})-$.

❖ **Хлорирование метана.** В настоящее время хлороформ получается в значительном количестве путем прямого хлорирования метана.



❖ **Синтез из тетрахлорметана.** После того как тетрахлорметан стал легкодоступным продуктом, был разработан способ его частичного восстановления железом в серной кислоте до хлороформа.

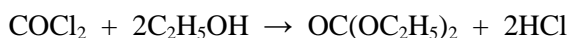


12.6.2. Химические свойства хлороформа

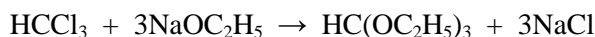
❖ **Окисление хлороформа.** Электроноакцепторное действие трех атомов хлора приводит к оттягиванию электронной плотности от атома водорода, связь $\text{C}-\text{H}$ поляризуется. На влажном воздухе происходит медленное окисление хлороформа с образованием ядовитого газа фосгена, сильно действующего на органы дыхания.



Побочные токсические явления при хлороформном наркозе обусловлены присутствием фосгена и подобных ему продуктов разложения. Для того чтобы освободить его от фосгена, к медицинскому хлороформу прибавляют 1% спирта; последний **разлагает** связывает фосген с образованием нейтрального эфира угольной кислоты.



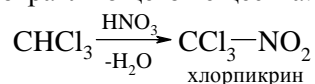
❖ **Синтез ортоформиатов.** При действии на безводный хлороформ алкоголятов натрия образуются эфиры не существующей в свободном виде ортомуравьиной кислоты.



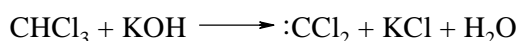
Если же реакцию проводить с водными щелочами, то вместо нестойкой ортомуравьиной кислоты получается обычная «мета»-форма.



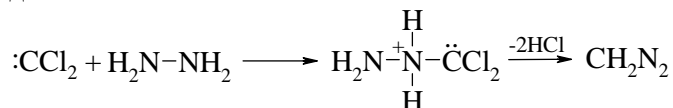
❖ **Синтез хлорпикрина.** При взаимодействии хлороформа с азотной кислотой образуется *хлорпикрин* – нитрохлороформ, обладающий инсектицидным и слезоточивым действием. Ранее хлорпикрин использовали в качестве боевого отравляющего вещества.



❖ **Получение дихлоркарбенов.** При действии на хлороформ щелочей в качестве промежуточного соединения образуется неустойчивый дихлоркарбен, используемый в синтезах современной органической химии.



Дихлоркарбен может рассматриваться как галогенпроизводное простейшего карбена – метилена (подробнее см. главу 7 «Алканы»). Примерами реакции, идущей с участием дихлоркарбена, может служить реакция получения диазометана.



12.6.3. Другие галоформные соединения

- **Фтороформ** может быть получен, например, из бромформа при нагревании с фторидом сурьмы. Он менее активен как химически, так и физиологически.
- **Бромоформ** получают аналогично хлороформу. Он находит применение как терапевтическое средство при коклюше, причем в этом случае для стабилизации его смешивают с 4% спирта.
- **Иодоформ.** Иодоформ образует желтые кристаллы, обладающие сильным специфическим запахом. В лаборатории получают теми же методами, что и хлороформ. В промышленности иодоформ синтезируют электрохимически, подвергая электролизу разбавленный раствор иодида калия в спирте или ацетоне. При этом на катоде из выделяющегося калия и воды образуется едкое кали, а на аноде – иод. Оба вещества реагируют со спиртом или ацетоном, содержащимся в электролитной жидкости, с выделением иодоформа.

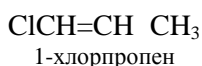
Иодоформную реакцию используют в качестве аналитического метода для открытия в молекуле групп CH_3CO и $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})$.

В химических реакциях он ведет себя, как хлороформ.

Иодоформ применяется в качестве антисептика; он препятствует нагноению ран. Правда, сам иодоформ не обладает бактерицидными свойствами, но при соприкосновении его с органическими веществами постепенно выделяется иод, который и оказывает антисептическое действие.

12.7. ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫЕ НЕНАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

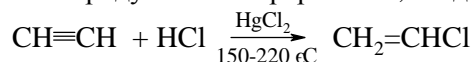
Для галогенпроизводных ненасыщенных углеводородов наиболее интересным с химической точки зрения является нахождение атома галогена либо у углеродного атома при кратной связи, либо в β -положении к кратной связи. Так, при замещении хлором атомов водорода в пропене можно получить следующие соединения:



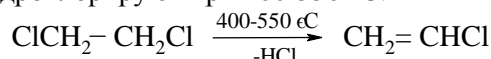
12.7.1. Методы получения винилхлорида

Простейшее галогенпроизводное этилена – винилгалогенид обладает специфическими химическими свойствами. С практической точки зрения очень важен *винилхлорид* $\text{CH}_2=\text{CHCl}$, применяющийся в огромных количествах для полимеризации в поливинилхлорид (ПВХ).

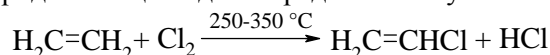
❖ **Синтез на основе ацетилена.** Наиболее старый метод получения винилхлорида состоит в присоединении хлороводорода к ацетилену. Способ применялся в странах бедных нефтью, для которых этилен, являющийся одним из продуктов ее переработки, следовательно, менее доступен.



❖ **Синтезы на основе этилена.** При получении винилхлорида из этилена последний превращают в дихлорэтан, который дегидрохлорируют при 400-550 °С.

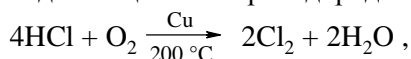


■ По современной технологии винилхлорид получают *высокотемпературным хлорированием* этилена в присутствии кислорода. Реакция идет по радикальному механизму.



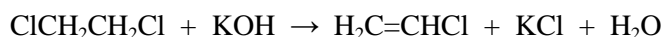
❖ **Комбинированный метод.** Можно сочетать оба метода, используя для гидрохлорирования ацетилена образующийся при крекинге дихлорэтана хлороводород.

В современных технологиях выделяющийся хлороводород окисляется кислородом до хлора:



что дает возможность снова использовать регенерированный хлор для получения дихлорэтана из этилена.

❖ **Синтезы на основе дихлорэтана.** В лаборатории винилхлорид синтезируют дегидрохлорированием дихлорэтана спиртовым раствором едкого кали при 60-70 °С.



12.7.2. Химические свойства винилхлорида

Соединения, содержащие галоген, связанный с sp^2 -гибридизированным атомом углерода, резко отличаются по своему химическому поведению от соединений с галогеном у предельного углеродного атома.

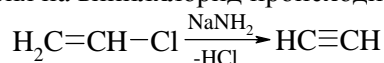
Атом хлора в винилхлориде $\text{CH}_2=\text{CHCl}$, винилиденхлориде $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$ и дихлорэтилене CHCl=CHCl (так же как атомы брома и иода в соответствующих положениях) мало способен вступать в обычные для алкилгалогенидов реакции нуклеофильного обмена. Такие соединения не реагируют с водой, водными растворами щелочей, аммиаком. Однако в присутствии сильных нуклеофилов некоторые реакции осуществимы. Например, винилхлорид взаимодействует с этилатом натрия с образованием простого винилэтилового эфира.



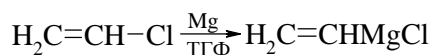
Считают, что под действием сильного основания происходит реакция элиминирования хлороводорода, а затем ацетилен присоединяет этоксильную группу.



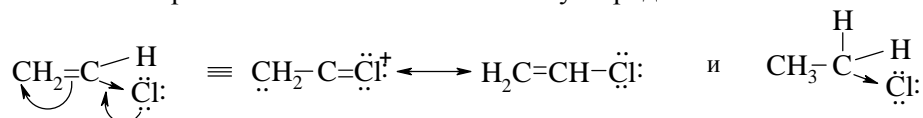
Такой механизм получения простых виниловых эфиров вполне правдоподобен, т.к. при действии сильного основания амида натрия на винилхлорид происходит дегидрогалогенирование.



■ Иногда атом галогена в винилгалогенидах называют «мертвыми», имея в виду его низкую реакционную способность. Однако химия металлоорганических соединений вносит некоторую поправку. Так, винилгалогениды реагируют с магнием в тетрагидрофуране (ТГФ). В химической литературе этот синтез известен как *реакция Нормана*.

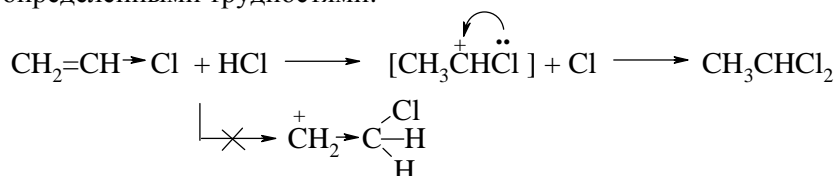


Такая инертность связи C-Cl связана со слабым мезомерным эффектом, действующем в направлении противоположном обычной поляризации связи $\text{C}^{\delta+}-\text{Cl}^{\delta-}$, и приводящего к уменьшению отрицательного заряда на атоме хлора и положительного на атоме углероде.

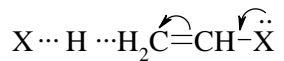


Символика кривых стрелок, обозначающая смещение электронных пар, позволяет сравнить распределение электронной плотности в винилхлориде с предельными хлорпроизводными типа хлорэтана, где нет взаимодействия электронных пар хлора с электронами π -связи. Частичная (слабая) подача свободной электронной пары атома хлора на атом углерода (+М-эффект) не может полностью нейтрализовать положительный заряд этого углерода, который создается мощным оттягиванием электронной плотности атомом хлора (прямая стрелка $\text{C} \rightarrow \text{Cl}$). Но следствием сопряжения является частичная двоевязанность хлора с углеродом и уменьшение длины связи C-Cl до 0,169 нм по сравнению с алкилгалогенидами (0,179 нм в этилхлориде), а также частичная смещение электронной плотности π -связи к крайнему углеродному атому. Все описанное уменьшает дипольный момент молекулы в целом (для винилхлорида он равен 1,44D, а для этилхлорида ~2D).

• **Электрофильное присоединение** хлороводорода к винилхлориду идет по нижеследующему уравнению уже с определенными трудностями:

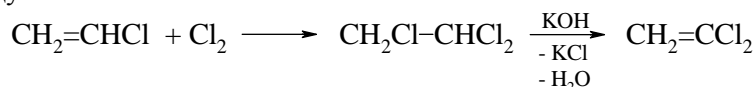


Атака протона на π -углеродный атом однозначно не доказывает наличия частичного отрицательного заряда на нем. Дело в том, что образующийся в этом случае карбокатион за счет +М-эффекта атома хлора гораздо устойчивее изомерного ему промежуточного катиона, который образовался бы, если бы присоединение шло в обратном порядке. Значит энергия активации первой реакции ниже, чем последней. Кроме того, при электрофильной атаке только в этом случае возможно сопряженное переходное состояние:



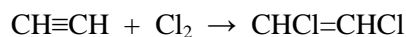
12.7.3. Другие хлорированные этилены

• **Винилиденхлорид** $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$, применяемый, как и винилхлорид, для полимеризации, получают, отщепляя щелочью хлороводород от трихлорэтана, в свою очередь образующегося присоединением хлора к винилхлориду.

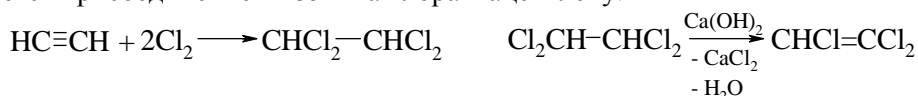


Отщепление галогеноводородов от несимметричных галогенидов происходит в соответствии с правилом Зайцева, которое применимо к данному случаю можно сформулировать следующим образом: протон отщепляется от атома углерода, связанного с наибольшим числом атомов галогена.

• **Симметричный дихлорэтилен** – изомер винилиденхлорида – синтезируется присоединением эквимольного количества хлора к ацетилену.



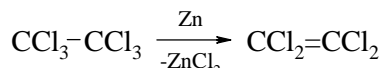
• **Трихлорэтилен** $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ получают отщеплением хлороводорода от тетрахлорэтана. Последний синтезируется присоединением избытка хлора к ацетилену.



Используется для обезжиривания металлов, т.к. он не горюч и не вызывает коррозии.

• **Тетрахлорэтилен** $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$ можно синтезировать, отщепляя один моль хлора от гексахлорэтана (отход при хлорировании этилена и ацетилена) действием цинка или нагреванием с хлоридом

алюминия.



Используется главным образом в химчистке. Трихлорэтилен и тетрахлорэтилен не способны к полимеризации.

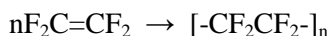
12.7.4. Фторированные этилены

Из фторпроизводных этилена наибольшее значение имеют тетрафторэтилен ($\text{CF}_2=\text{CF}_2$) и трифторхлорэтилен ($\text{CClF}=\text{CF}_2$), которые полимеризуются, давая исключительно устойчивые полимеры.

- **Тетрафторэтилен** получают, действуя на хлороформ жидким фтороводородом или фторидом сурьмы(III). Образующийся дифторхлорметан подвергают гидролизу, причем он отщепляет хлороводород и оставшиеся диформетиленовые бирадикалы рекомбинируют в тетрафторэтилен.



Тетрафторэтилен является исключительно важным винильным мономером, на основе которого получают политетрафторэтилены (*фторопласты* или *тефлоны*) – чрезвычайно стойкие к агрессивным средам полимеры. Такая устойчивость этих полимеров объясняется относительно небольшим радиусом атомов фтора, что позволяет им экранировать углеродный скелет от действия реагентов.

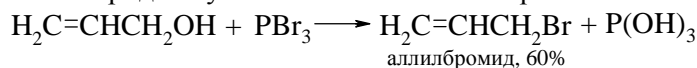


Довольно много написано о влиянии хлорфторалканов на озоновый слой. Проблема возникает из-за инертности этих соединений (например, фреона CF_2Cl_2) пока они не достигнут стратосферы. Там под влиянием коротковолнового УФ-света может происходить их фотолиз с образованием атомарного хлора, который катализирует распад озона. Однако в настоящее время невозможно сказать, является ли этот эффект значительным по сравнению с наблюдающимися вариациями величины озонового слоя, например, с изменением широты и наличием озоновых дыр над Антарктикой.

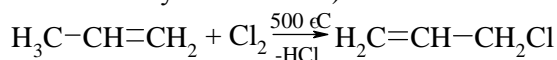
12.7.5. Аллилгалогениды

- ❖ **Синтез аллилгалогенидов.** Аллилгалогениды в лаборатории получают из аллилового спирта путем обработки последнего хлоридом или бромидом фосфора(V).

В лабораториях аллилхлорид получают из аллилового спирта.



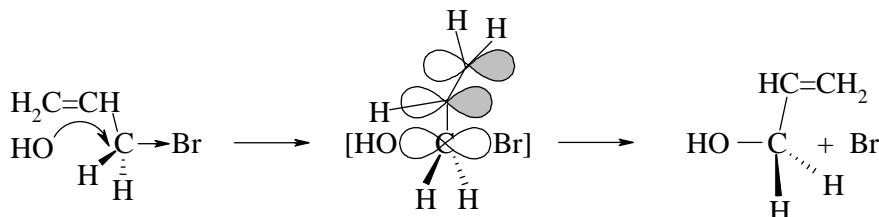
В промышленности его синтезируют, обрабатывая пропилен хлором (соотношение пропилен – хлор 5:1) при высокой температуре по методу Львова. В этих условиях замещение идет главным образом в метильную группу. Реакция протекает по радикальному механизму через наиболее устойчивый аллильный радикал (подробнее см. главу 8 «Алкены»).



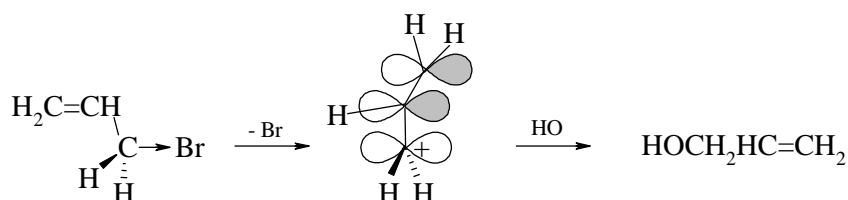
- ❖ **Свойства аллилгалогенидов.**

- **Реакции нуклеофильного замещения.** Аллилхлорид, так же как и его аналоги и гомологи, легко вступают в реакции нуклеофильного замещения как по механизму $\text{S}_{\text{N}}1$, так и $\text{S}_{\text{N}}2$.

- В случае *бимолекулярного замещения* –электронная система за счет сопряжения стабилизирует переходное состояние.

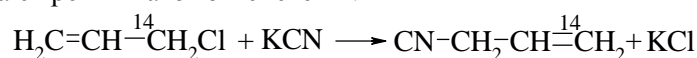


- При *мономолекулярном нуклеофильном замещении*, образующийся аллильный катион обладает повышенной устойчивостью за счет делокализации положительного заряда в результате взаимодействия с –электронами двойной связи.

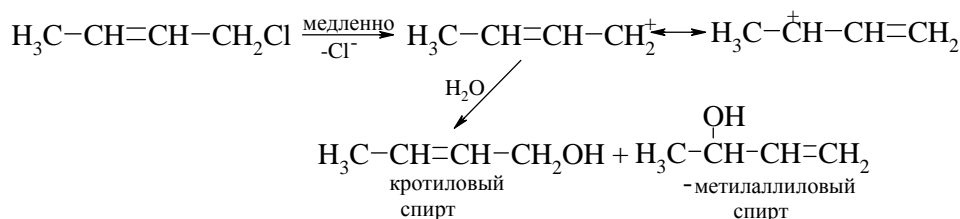


Для таких соединений характерна высокая реакционная способность в реакциях замещения даже при довольно низких температурах, что объясняется как сравнительной слабостью связи углерод-галоген, так и легкостью образования аллильного катиона. Например, относительная скорость замещения аллилхлорида в реакции Финкельштайна в 33 раза выше по сравнению с этилхлоридом. С другой стороны под действием даже 5% водного раствора щелочи при невысоких температурах происходит замещение аллильного атома хлора на гидроксильную группу. Легкость гидролиза и летучесть аллилхлорида позволяют использовать его в качестве слезоточивого газа.

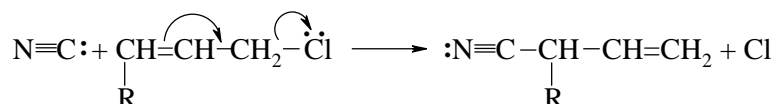
• **Аллильные перегруппировки.** Опыты замещения атома галогена в аллилгалогенидах или в его несимметричных гомологах, меченных ^{14}C , показывают, что в этом случае обычно наблюдается *перегруппировка*, в результате которой замещающая галоген группа связывается не с тем атомом, с которым был связан галоген, а с третьим атомом системы.



■ В тех случаях, когда идет *мономолекулярная реакция замещения*, образуется аллильный карбкатион, который за счет сопряжения имеет два центра реакции, реагирующих с нуклеофилами. Поэтому и получается смесь продуктов. Наличие перегруппировки необходимо учитывать при синтезе, например, гомологов аллилового спирта.

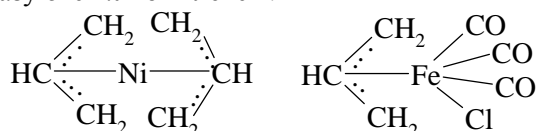


■ Однако аллильная перегруппировка может протекать, и притом нацело, также и в тех случаях, когда реакция *бимолекулярна*. В этом случае аниону, атакующему молекулу, легче атаковать крайний углеродный атом с его δ^+ -зарядом, чем связанный с галогеном углерод, который экранируется отрицательным зарядом галогена. Атакуя крайний углерод с δ^+ -зарядом, анион вследствие легкой поляризуемости π -связи отодвигает ее электроны к углероду, несущему галоген, и выталкивает последний в виде аниона.



Система работает как единое целое с сопряженными связями $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}-\text{Cl}$ (σ , -сопряжение). Формально такую атаку можно описать как 1,4-присоединение, аналогичное присоединению к π, π -сопряженным системам. Также как при 1,4-присоединении к π, π -сопряженным системам, здесь разрываются связи 1,2 и 3,4, и в положении 2,3 устанавливается π -связь.

• **Комплексы с металлами.** При взаимодействии аллилгалогенидов и аллиловых спиртов с солями переходных металлов образуются π -комплексы.



При их окислении разрушается связь лиганд-металл и образуются олефины, альдегиды и кетоны. Аллильные комплексы переходных металлов представляют собой высокоактивные и избирательные катализаторы.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Авогадро А. 9
 Адамс Р. **112**
 Адкинс Г. **80**
 Альдер К. *148, 157, 159*
 Андрусов В. *91*
- Баландин А. **87**
 Бейльштейн Ф. **5**
- Бергиус Ф. **77, 78**
 Бергло П. **8, 78, 133, 144**
 Берцелиус Й. **1, 8, 9**
 Берч А. **109, 137**
 Бородин А. **189**
 Бренстед Й. **36, 37, 38**
 Бутлеров А. **1, 8, 10-12, 49, 75, 103, 123**
- Вагнер Е. **125**
 Вант-Гофф Я. *12, 49, 58, 149*
 Ван-дер-Ваальс Я. **16, 27, 28, 185**
 Велер Ф. **1, 8-10, 132**
 Вильямсон А. *10, 191*
 Виттиг Г. **110**
 Вудворд Р. **157, 158, 172**
 Вюрц Ш. **9, 79, 80, 81, 110, 168, 169, 191**
- Гарриес (Харриес) К. **127**
 Гей-Люссак Ж. **9**
 Герцберг Г. **82**
 Глазер К. **144**
 Гмелин Л. **1**
 Горин Ю. *152*
 Гофман А. **107, 108, 191**
 Гриньяр Ф. **79, 81, 136, 141, 142**
 Гудри Э. **89**
 Гунд (Хунд) Ф. **15, 22, 94**
- Дальтон Д. *10*
 Дебай П. **24**
 Демьянов Н. **176**
 Дильс О. *148, 157, 159*
 Дикман В. **170**
 Дэви Г. **133**
 Дюма Ж. **9, 78**
- Жерар Ш. **1, 9, 10**
- Зайцев А. *12, 103, 105, 108, 134, 202*
 Залкинд Ю. *144*
 Зелинский Н. **144, 175**
 Зинин Н. **8**
- Ингольд К. **53, 192**
 Иоцич Ж. **136, 142**
 Ипатьев В. **153**
- Казанский Б. **144**
 Кан Р. *53*
 Караш М. *84, 119, 139*
 Кариус Л. **5**
 Карозерс У. **144, 154**
- Кекуле Ф. **10**
 Клемменсен Е. *170*
 Клечковский В. **15**
 Кляйзен Л. *170*
 Кольбе А. **8, 10, 78, 79, 134, 191**
 Коновалов М. **85**
 Кори Э. *81*
 Криге Р. *126*
 Купер Л. **10**
 Кучеров М. **140, 141, 152**
- Лавуазье А. **9**
 Ладенбург А. **42**
 Ле Бель Ж. *12, 49, 58*
 Лебедев С. *112, 151, 152, 155, 159, 163*
 Лемье Р. **127**
 Либих Ю. **1, 9, 199**
 Линдлар Г. *109*
 Ломоносов М. *10*
 Лоран О. **9**
 Лоссень В. **4, 5**
 Лоури Т. **36, 38**
 Львов М. **75, 123, 203**
 Льюис Г. **36, 38, 39, 79, 111, 153, 160, 174, 175, 180, 190**
- Майер В. **192**
 Майлас Н. *126*
 Марковников В. *12, 85, 117, 118-121, 138, 174, 188*
 Михлер В. **42**
- Назаров И. **154**
 Натта Д. **101, 161-163**
 Норман Г. *201*
 Ньюленд Дж. **144, 154**
 Ньюмен М. **52, 66, 68, 69**
- Ола Дж. *91*
- Пастер Л. **64, 65**
 Паули **15, 22**
 Перкин У. мл. **169**
 Перкин У. ст. **8**
 Пирсон Р. *39*
 Пирсон Т. *92*
 Полинг Л. **18, 19**
 Прегль Ф. **5**
 Прелог В. **53**
 Прилежаев Н. **125**
 Принс Г. **122, 153**
- Рауль Ф. **5**
 Резерфорд Э. **13**
 Реней М. *80, 112*
 Реппе В. **122, 132, 141-144, 152, 173**
 Реформатский С. **108**
 Розанов М. *52, 53*
 Ружичка Л. *163, 169*
- Сабатье П. *77, 112*
 Сабатье Ф. **80**
- Семенов Н. **81**
 Симмонс Г. *96, 171*
 Смит Р. *96, 171*
- Торп Дж. **170**
 Тропш Г. **77, 78**
- Уилкинсон Дж. **113**
 Ури Г. **92**
- Фаворский А. **132, 136, 140-142, 145, 150, 151, 154**
 Фарадей М. **8**
 Финкельштайн Г. *190, 204*
 Фишер Ф. **77, 78**
 Фишер Э. **51, 52**
 Фукуи К. **26**
- Хасс Г. *85*
 Хаус Х. *81*
 Хофман (Гофман) Р. **157, 158, 172**
 Хундиккер Г. **189**
 Хьюз Э. **192**
 Хюккель Э. **24**
- Церевитинов Ф. *109*
 Циглер К. **101, 124, 161-163, 170**
- Чугаев Л. **109**
- Шорлеммер К. **2**
 Шорьгин П. **80**
 Шостаковский М. **141**
 Шредингер Э. **13, 14, 15**
 Шталь Г. **8**
 Штраус Ф. *144*
- Эльтеков А. **150**
 Эрленмейер Р. **150**

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Адамантан 165, 180-181
 Аддукт 151, 156, 158
 Адrenalин 43,
 Азиды 48, 191
 Азoметины 62
 Активированный комплекс 32, 83, 109
 Акрилонитрил 101, 124, 141, 158-160, 162, 163, 172
 Акролеин 158,
 Алканы 73-96
 — изомерия 1, 49, 74-75, 153
 — конформация 67-68
 — номенклатура 73-74
 — получение 76-81, 112-113, 122, 173-174, 191
 — реакции
 — — внедрения карбенов 94-95
 — — галогенирования 81-84, 186, 199
 — — дегидрогенизации 87, 101, 152-153
 — — изомеризации 88, 91
 — — крекинга (пиролиза) 78, 88-92, 101, 132-133
 — — олигомеризации 90, 91
 — — нитрования 85-86
 — — окисления 87-88, 91
 — — сульфирования 86
 — — сульфохлорирования 86
 — — сульфоокисления 87
 — спектроскопия 76
 — физические свойства 75-76
 Алкены 97-128
 — изомерия 98-99,
 — механизм A_R 115-116, 119-120
 — механизмы A_E 114-117
 — механизм S_R 115-116, 119-120
 — номенклатура 99
 — получение 87, 101-110, 122, 137-139, 155, 178, 198
 — реакции
 — — алкилирования 90, 122, 153
 — — аммоксидирования 124
 — — восстановления (гидрирования) 79-80, 111-114
 — — галогенирования 114-116, 124-125, 189, 201
 — — галогенирования аллильного 123-124, 188, 203
 — — гидратации 116, 120-121
 — — гидроборирования 122
 — — гидрогалогенирования 117-120, 188
 — — гидроформилирования 122
 — — гипогалогенирования 121-122
 — — дегидрогенизации 152-153
 — — димеризации 122
 — — крекинга (пиролиза) 132-133
 — — озонолиза 127
 — — окисления 125-128
 — — оксимеркурирования 121
 — — олигомеризации 101-102
 — — полимеризации 159-162
 — — присоединения карбенов и карбеноидов 93-96, 123, 171
 — — присоединения тетрагалогенметанов 123
 — — присоединения формальдегида 122, 153, 154
 — — сульфатирования 120
 — — спектроскопия 100
 — — физические свойства 99-100
 Аллильные производные 48, 123-124, 162, 188, 189, 201, 203-204
 Алкины 129-146
 — изомерия 131
 — номенклатура 130-131
 — получение 91, 132-136, 191, 198, 201
 — природные соединения 146
 — реакции
 — — ацетилен-алленовой перегруппировки 145, 151
 — — винилирования 140-141
 — — восстановления (гидрирования) 79-80, 109-110, 137-138, 152
 — — гидратации 140
 — — гидроборирования 139
 — — галогенирования 138, 139, 143, 189, 202
 — — гидрогалогенирования 138-140, 154, 189, 201
 — — карбонилирования 143
 — — конденсации 142-143, 154
 — — металлирования 141-142
 — — окисления 145-146
 — — олиго- и полимеризации 144-145, 152, 154
 — — присоединения карбенов 94
 — — циклоолигомеризации 144, 172, 173
 — спектроскопия 131-132
 — физические свойства 131-132
 Аллены 147-151
 — получение 132, 145, 150
 — реакции
 — — ацетилен-алленовой перегруппировки 145, 151
 — — гидратации 150-151
 — — циклоприсоединения 151, 172
 — хиральность 59, 149
 Альдегиды
 — глицериновый 53
 — левулиновый 127
 Амбидентные ионы 192
 Амиды 46, 107
 — получение 141, 143
 — реакции присоединения 141
 Амины 47, 56, 59, 64-65, 102
 — получение 141, 191, 198
 — реакции
 — — амидирования 143
 — — присоединения 141
 — — с азотистой кислотой 176
 — — элиминирования 107-108
 Ангидриды
 — малеиновый 61, 158
 — фталевый 65
 Ангидрон 5
 Андростенон 183
 Аномальное хлорирование 123
 Анса-соединения 60, 61
 Антидетонаторы 90
 Антиподы оптические 49, 61, 64, 66, 149, 182
 Арены
 — получение 144, 175
 — реакции
 — — внедрения карбенов 95, 173
 — — восстановления (гидрирования) 173, 180, 181
 Асимметрический атом (центр) 51-53, 59, 61, 62, 64, 181, 193
 Аскарит 5,
 Атропоизомерия 60
 Ацетали 141,
 Ацилаза 65,
 Ацилоин 170
 Барьер
 — вращения 67, 68, 148, 168
 — инверсии 72
 Баскетан 180
 Бензоилацетон 56
 Бифенил и его производные 60, 79
 Бициклооктатриен 56,
 Бораны 110, 112-114, 122, 139
 Борнеол 182
 N-Бромсукцинимид 124, 188
 Бульвален 56
 Бутилкаучук 163
 Ваккер-процесс 127-128
 Валидол 181
 Ван-дер-ваальсовы силы 27-29, 112, 185
 Ванилин 44
 Винацетат 101, 141, 159
 Винацетилен 144, 152, 154
 Винилгалогениды 101, 110, 125, 134, 140, 153, 159, 184, 198, 201-202
 Виниловый спирт 140, 150
 Витамины 1, 151, 164, 183
 Вицинальные заместители 108, 114, 121, 126, 133, 189, 198,
 Вращение
 — дисротаторное 172
 — конротаторное 172
 — оптическое 50
 Время удерживания 7,
 Вулканизация 162
 «Выворачивание зонтика» 193
 Галогенангидриды 95
 Галогенгидриды 121-122
 Галогенпроизводные углеводов 184-204
 — классификация 184
 — механизмы $E1$ и $E2$ 102-104
 — механизмы S_N1 и S_N2 192-198, 203-204
 — номенклатура 184
 — получение 81-84, 114-120, 124-125, 138-140, 143, 154-157, 174, 175, 180, 181, 186-190, 198
 — реакции
 — — восстановления 79, 110, 175, 199
 — — Вюрца 80, 110, 191
 — — гидролиза 191, 198
 — — дегалогенирования 108, 134, 150, 198, 202-203
 — — дегидрогалогенирования 102-104, 133-136, 150, 152, 171-172, 198, 201, 202
 — — нуклеофильного замещения 80, 104-105, 135-137, 142, 143, 177-178, 190-198, 201, 203-204

- — обмена 186, 190, 191
- — пиролиза 104
- — циклизации 168-169, 171-172, 198-199
- спектроскопия 185-186
- физические свойства 185-186
- Галоформы 199-200
- получение 82, 123
- реакции
- — нитрования 200
- — дегидрогалогенирования 95, 171, 200
- — окисления 199-200
- — синтеза ортоформатов 200
- Гексагелицен 61
- Геминальные заместители 134, 189, 198
- Гераниол 164
- Гетероциклические соединения 40, 43, 44, 108, 199
- Гибридизация (гибридные состояния) 19-20, 73, 93, 97, 118, 119, 129-132, 136, 139, 145, 147, 149, 162, 167, 177, 193, 201
- Гидразоны 62
- Гидрокрекинг 89
- Гидроксикислоты 108-109,
- Гидропероксиды 87-88, 146, 154
- Гликоли 130-131
- получение 122, 125-126
- реакции дегидратации 151, 152
- Глиоксаль 44
- Глудантан 181
- Гомологический ряд 41, 42, 75, 97, 128, 130, 131, 147, 165
- Гомологическая разность 1, 41
- Гомология 1
- Гомотропилен 56
- Гуттаперча 162, 164

- Декалин 63, 179, 180
- Детергенты 86
- Диазометан 92-95, 171, 173, 175, 200
- Диастереомерия (диастереомеры) 55, 61-65, 71, 98, 158-159, 167-168
- - 61-62, 98-99
- - 61-63
- Дивинил (бутадиен-1,3) 87, 89, 92, 101, 122, 143, 147-149, 151-160, 162, 163, 173
- Дивинилацетилен 144
- Дигидрофитилбромид 80
- Диенофил 157-159
- Диены 147-164
- классификация 147
- номенклатура 147
- получение 87, 122, 144, 151-154,
- реакции
- — восстановления (гидрирования) 155
- — галогенирования 154-157
- — гидрогалогенирования 154-156
- — диенового синтеза 157-159, 173
- — димеризации 159
- — полимеризации 162-163
- — присоединения тетрагалогенметанов 157
- — циклоизомеризации 172, 173
- спектроскопия 149-150
- физические свойства 149-150

- Диимид 80, 113,
- Дипольный момент 18, 28, 99-100, 131, 185, 191, 196, 197, 202
- Дитерпены 164

- Защита временная 108

- Изологический ряд 1
- Изомерия (изомеры) 1, 49, 74-75, 77, 91, 108, 130-132, 140, 146, 153, 167-168, 172, 175, 176, 180, 183
- геометрическая 54, 61, 62, 93-94, 98-100, 104, 109-110, 112, 113, 130, 139, 167, 168, 172, 176-178, 180, 183
- динамическая 55
- зеркальная 58, 168
- конформационная 55, 61, 66-72
- межклассовая 55, 98, 131, 165, 167, 168
- оптическая 49, 58, 181
- положения функциональных групп 55, 85, 98, 131, 202
- пространственная (стереоизомерия) 54, 57-72, 98-100, 168, 172, 177, 180
- син-, анти- 62-64
- статическая 54
- структурная 54, 74, 75, 98, 131, 165, 167
- топологическая 57
- углеродного скелета 55, 74-75, 77, 88, 98, 131, 167, 175
- экзо- эндо- 63, 182
- Изонитрилы 192
- Изооктан (2,2,4-триметилпентан) 75, 89, 90
- Изопрен (2-метилбутадиен-1,3) 89, 102, 122, 147, 148, 151, 153-154, 159, 162, 163
- Изопреновое правило 163
- Изопреноиды 163-164
- Илид 110
- Инверсия конформеров 59, 69-70, 72, 148, 176
- Инициатор радикальных реакций 81, 82, 85, 86, 159-160, 163
- Интермедиат 32, 83, 91, 102, 114-115, 119, 123, 143, 157, 173, 193, 194

- Камфан 182
- Камфора 182
- Капролактан 56
- Каран 182
- Карбанионы 34-35, 93, 141, 160, 161
- Карбены 77, 92-95, 111, 123, 171, 173, 200
- Карбеноиды 96, 171
- Карбиды металлов 78, 132
- Карбин 144
- Карбкатионы 34-35, 90-91, 93, 102, 105-107, 114-122, 138, 155, 156, 160, 175-177, 187, 188, 194, 195, 202
- аллильные 118, 155-157, 195, 204
- Карбонильные соединения
- получение 87-88, 95, 122, 126-128, 139-141, 144, 145, 169-170, 175, 176, 198
- реакции
- — внедрение карбена 171
- — восстановления (гидрирования) 169-170, 177
- — галогенирования 189
- — галоформная 199
- — конденсации 151
- — конденсации с ацетиленом 142-143, 154
- — конденсации с илидами 110
- — с реактивом Гриньяра 110, 142
- Карбоновые кислоты
- получение 88, 126-127, 143, 145, 175, 180-181, 200
- реакции
- — декарбоксилирования 78, 169-170
- — декарбоксилирования-галогенирования 189-190
- — декарбоксилирования окислительного 78, 109
- — присоединения 141
- — электролиза 78-79, 134
- Карвон 181
- Карен 182
- Каркасные (полиэдрические) углеводороды 165, 179-180
- Каротин 164
- Катализ 33-34
- Катализатор 33
- гетерогенного гидрирования 80, 109-110, 112
- гомогенного гидрирования 80, 113
- Катенаны 57
- Каучук 102, 127, 144, 162-164
- Квадрициклан 180
- Квантовое число 14-15
- Кетен 92, 172
- Кетон малины 41,
- Кислота
- адипиновая 175
- винная 62-64
- виноградная 64
- глицериновая 55
- глутаровая 175
- лимонная 41
- малеиновая 61, 158-159
- молочная кислота 51, 53, 58
- монопероксифталевая 125
- надуксусная 125
- парациклофанкарбоновая 61
- фумаровая 61, 158-159
- холевая 183
- СН- 37, 136, 167
- ОН- 37,
- NH- 37,
- SH- 37,
- Кислотность 36-39, 136-137, 140, 167, 176
- Клатраты 77
- Классификация органических соединений 40, 147, 165, 184
- Ковалентность 19
- Когазин 86
- Комплекс 60, 138-140, 143, 156, 188, 204
- Комплекс с переносом заряда 157
- Константа
- кислотности 37, 137, 167, 176
- кислотности сопряженной кислоты 37-38
- основности 37
- Конституция 50
- Контроль реакции
- кинетический 33, 155-157,
- термодинамический 33, 155-157,
- Конфигурация 50, 63, 71-72, 99-100, 112, 158, 162, 177, 178
- абсолютная 53,

— обращение 193
 — относительная 53
 — *син-, анти-* 62-64,
 — *экзо- эндо-* 63, 182
 Конформация 50, 52, 55, 61, 66-72,
 161, 168, 176, 178, 180, 182, 183
 — заторможенная (*анти-планарная*)
 66-68, 75, 104
 — полностью заслоненная (*син-пла-*
нарная) 66-68, 104
 — скошенная (*гош* или *син-клиналъ-*
ная) 67, 68
 — *s-транс-* и *s-цис-* 148, 157, 159
 — частично заслоненная (*анти-кли-*
нальная) 67, 68
 Конформеры – см. изомеры конфор-
 мационные
 Копростерин 64
 Краун-эфир 34, 126, 190
 Крекинг 78, 88-90, 101, 102, 120, 129,
 133, 152, 153, 174, 201
 Криоскопический метод 5
 Ксантогенаты 109
 Кубан 180
 Кумулены 151

 Лимитирующая стадия 102, 103, 115,
 120, 138, 177, 187, 194-197
 Лимонен 41, 159, 163, 181
 Линалоол 164
 Липаза (эстераза) 65
 Локант 44

 Мезилаты 196
 Менахиноны 164
 Мемантин 181
 Ментан 175
 Ментол 63, 181
 Ментон 181
 Метилен – см. Карбены
 Металлорганические соединения 161
 — получение 107, 141-142, 201-202
 — реакции
 — — алкилирования 81, 110, 136
 — — гидролиза 79
 — — димеризации 153
 — — карбоксилирования 142
 — — присоединения к алкенам 96, 171
 — — присоединения к карбонильным
 соединениям 142
 Метилениган 8
 Метод
 — валентных связей 16-22
 — молекулярных орбиталей 16, 22-26,
 93, 124, 147-149, 193
 Механизм реакции 36
 Мирцен 163, 164
 Молекулярность реакции 36, 103, 193,
 194
 Мономер 3, 101, 102, 141, 144, 151,
 154, 159-162, 203
 Монотерпены 163
 Мостиковые углеводороды 165, 179

 Надкислоты 125
 Напряжение 166, 173, 175, 177, 178,
 180
 — ван-дер-ваальсовое 68-71, 168, 177
 — *гош-бутановое* 70, 71, 180
 — 1,3-диаксиальное 70, 71

— торсионное (противолежащих свя-
 зей, питчеровское) 67, 167
 — трансанулярное (прелоговское) 69
 — угловое (байеровское) 68, 167
 — флаштовое 69
 Неопентан (2,2-диметилпропан) 55
 Неопрен 144,
 Нитрилы
 — получение 124, 141, 191, 192
 — реакции циклизации 170,
 Нитросоединения 85-86, 174, 192
 Нитроэфиры 192
 Номенклатура
 — адитивная 43
 — *Ганча-Видмана* 43
 — ИЮПАК 42-47, 73-74, 99, 130, 147,
 165-166, 179-180
 — Женевская 42
 — заместительная 43, 45-48, 184
 — Льежская 42
 — радикально-функциональная 43, 47-
 48, 184
 — рациональная 42, 99, 130
 — *син-, анти-* 62-74
 — соединительная 43
 — структурная (систематическая) 42
 — субтрактивная 43
 — тривиальная 41, 99, 130, 147, 180
 — *цис-, транс-* 54, 62, 99
 — *экзо-, эндо-* 63
 — *DL-* 52
 — *E,Z-* 54, 62, 99
 — *RS-* 53, 54, 60
 Нордреналин 43
 Норборнан и его производные 63, 64,
 165
 Норкарадиен 95
 Нуклеофилы 34-35, 115, 135, 136, 139-
 144, 148, 160, 178, 187, 188, 190-198,
 201, 204

 Оксиды 62, 174
 Оксираны – см. эпоксыды
 Оксокислоты 173
 Олефины – см. Алкены
 Олигомеризация 91, 101, 144
 Олигомеры 101
 Ориентация 178, 180, 182
 — аксиальная 69-72, 176-178, 180
 — экваториальная 69-72, 176-178, 181
 Ортоэфиры 200
 Основность 36-39, 104, 136, 140, 196
 Основания 38-39, 102-104, 110, 116,
 134-136, 140, 141, 145, 151, 161, 170,
 171, 178, 196, 198, 201

 Парациклофаны 61
 Парафины – см. Алканы
 Пастеризация 64
 Пергидроликопин 80
 Перегонка 6
 Перегруппировки 105-107, 115, 119,
 121, 134, 140, 145, 150, 151, 173, 175-
 177, 186-187, 204
 Переходное состояние 32, 82, 103, 104,
 108, 113, 117, 123, 125, 157, 177-178,
 193-194, 196, 197, 202, 203
 Пероксиды 90, 119, 139, 159-160
 Пинан 182
 Пинен 182, 183

Пиролиз 88-89, 104, 109, 132-133,
 150, 153, 174
 Полиизопрены 164
 Полимеризация 101, 128, 141, 144,
 159-163, 190, 201-203
 Полимеры 1, 77, 101, 125, 145, 159-
 163, 185, 203
 — атактические 160
 — изотактические 161
 — синдиотактические 161
 Полиолефин 159
 Поляриметр 49
 Принцип ЖМКО см. *Пирсон*
 Промышленное применение
 — ацетилена 146
 — метана 91-92
 — пропилена 128
 — этилена 128
 Псевдовращение 69

 Радикалы
 — алкенильные 137, 139,
 — алкилпероксидный 82, 87-88,
 — алкильные 76, 79, 80, 82-83, 85-87,
 88, 89, 95, 116, 119, 120, 123
 — аллильный 111, 123-124, 157, 188,
 203
 — феноксильный 34
 — метильный 77, 81-83, 88-89, 93, 95
 — свободные 34, 73, 78, 81-85, 87, 98,
 104, 111, 115, 119, 120, 123, 130, 139,
 157, 160
 — трифенилметильный 34
 — углеводородные 44, 99, 110, 162,
 181, 184, 190, 192
 Растворители
 — апротонные 196
 — протонные 196
 Рацемат 49, 64, 149, 181
 — разделение на антиподы 64- 66, 149
 Рацемизация 61, 64, 194-195
 Реакция
 — алкоголиза 191
 — аммонолиза 191
 — гидролиза 78, 120, 121, 132, 141,
 142, 170, 191-193, 198, 203, 204
 — металепсии 9,
 — нитропруссидная 4,
 — перициклические 34, 157
 — полимеризации 159-162,
 — спонтанные 32
 — сольволиза 177-178, 191
 — химическая 32,
 — экзотермические 32, 81, 83, 84, 111,
 114, 186
 — эндотермические 32, 84, 91, 133,
 153
 Региоселективность 83, 84, 104, 108,
 152
 Резонансные структуры 21-22, 148,
 148, 156
 Ремантадин 181
 Ретинол 164
 Риформинг 90
 Родопсин 164
 Ротоксаны 57

 Сапонины 163
 Связь
 — водородная 26-27, 185, 196, 197

- длина 17, 97, 130, 147, 148, 191, 202
- ионная 22
- направленность 19
- поляризуемость 19
- полярность 18, 190
- семиполярная 21
- химическая 16
- энергия 17, 81, 84, 98, 104, 111, 124, 129-130, 140, 191, 192,
- π - 17, 97, 129, 147-149,
- - 17, 129, 147,
- - “банановая” 167
- Сдвиг
- гидридный 106-107, 117, 187
- алкильный 106-107, 121, 187
- Сесквитерпены 164
- Сефадекс 7
- Симметрии
- ось 58
- плоскость 58
- центр 58
- Синтез-газ 77, 91, 133,
- Синтин 78, 86,
- Сопряжение 30, 115, 118, 138, 148-149, 202-204
- p , - 30, 124
- π , - 30, 147
- σ , - 30, 204
- Сорбенты хиральные 66
- Спиросоединения 59, 165, 179
- Спирты одноатомные
- механизмы E1 и E2 102-107
- механизмы S_N1 и S_N2 187
- получение 87-88, 116, 120-122, 142-143, 174-177, 180-181, 191, 193-194, 203-204
- реакции
- — галоформная 199
- — дегидратации 104-107, 151, 175
- — нуклеофильного замещения 175, 186-188, 198, 203
- — окисления 176
- — присоединения 140-141
- строение 11-12
- Стереоселективность 95, 104, 109, 114, 125-126, 137-139
- Стерические факторы 102, 178, 195
- Стероиды 64, 183
- Стрептоцид (белый и красный) 41
- Строение
- аллена 149
- аммиака 20
- ацетилена 25, 129-130
- бутадиена-1,3 147-149
- воды 21
- метана 20, 24, 73
- циклопропана 166-167
- этилена 25, 97-98
- Сульфокислоты и их производные
- получение 86- 87
- реакции хлорирования 84
- Таутомерия (таутомеры) 55-57
- кето-енольная 56, 140,
- Твистан 180
- Теория
- Бренстеда-Лоури 36-38
- витализма 8
- дуалистическая 9
- квантово-механическая
- — строения атома 13-16
- — химической связи 16-26
- Льюиса 36, 38-39
- радикалов 9
- типов 9
- химического строения 1, 10-11
- Теплота
- гидрирования 111-113, 148
- сгорания 166
- Терпеноиды 163,
- Терпены 41, 159, 163-164, 181-183
- Терпинен 181
- Тестостерон 183
- Тетратерпены 164
- Тефлон 185, 190, 203
- Тимол 181
- Тиолы
- получение 191, 192
- реакции присоединения 141
- Тиоцианаты 191
- Тиоэфиры 141, 178, 191, 192
- Тозилаты 177-178, 196
- Треоза 55, 62
- Треонин 62
- Тритерпены 164
- Туйан 182
- Туйон 182
- Убихиноны 164
- Угол
- валентный 18, 73, 97, 167
- торсионный 67,
- Уреаза 34
- Фенолы 141
- Ферменты 34, 65
- Формулы
- перспективные 51
- проекционные 51
- стереохимические 51
- Фосген 200
- Фреоны 190, 203
- Функциональная группа 9, 40, 110
- Химическая структура 50, 71
- Хиноны 164, 158
- Хиральность 57-61
- ось 59, 60, 149
- плоскость 60, 61,
- спираль 61,
- центр 59, 119, 149
- Хлораль 199
- Хлорамфеникол (левомицетин) 66,
- Хлоропрен (2-хлорбутадиен-1,3) 144, 154, 157, 162, 163
- Хлорпикрин 200
- Холестерин (холестерол) и его производные 64, 183
- Хроматография 6-7, 66,
- Хроматографическая подвижность 7,
- Циклические углеводороды 165-183
- диастереомерия 63-64, 71, 167-168
- изомерия 167-168,
- классификация 165,
- конфигурация 112,
- конформации 68-71, 168,
- номенклатура 165-166,
- получение 93-96, 123, 144, 157-159, 168-173, 175, 198-199
- реакции
- — восстановления (гидрирования) 173-174,
- — галогенирования 174, 188, 189
- — гидратации 174
- — гидрогалогенирования 174
- — дегидрирования 175
- — изомеризации 175-176, 180
- — нитрования 174
- — окисления 175
- спектроскопия 166
- физические свойства 166
- хиральность 59, 60
- Цимол 175,
- Цинеол 181
- Цитраль 164
- Число
- октановое 90,
- цетановое 90,
- Чистота оптическая 58
- Эбуллиоскопический метод 5
- Электрофилы 35, 91, 98, 111, 113, 116, 135, 138, 140
- Элюент 6, 7
- Энантиомерия (энантиомеры) 55, 57-72, 114, 149, 167, 168, 182, 194
- Энергия
- активации 32, 83, 111, 117, 120, 123, 132, 138, 156, 157, 176, 178, 202
- напряжения 166
- сопряжения (резонанса) 148
- Эпоксиды (-окиси) 125
- Эритроза 55, 62
- Эстран 183
- Эстрадиол 183
- Этилированный бензин 90
- Этиловая жидкость 90
- Эфир
- алкилмалоновый 191
- ацетоуксусный 191
- малоновый 169
- Эфирные масла 164
- Эфиры простые 79
- получение 104, 140-141, 143, 177-178, 191, 201
- реакция дегидратация 107
- строение 11-12
- Эфиры сложные
- получение 141, 191, 198
- реакции
- — ацилоиновой конденсации 170
- — дегидратация 107
- — омыления 177
- — пиролиза 109
- — сложноэфирной конденсации 173
- — циклоконденсации 170
- Эффект
- индуктивный (индукционный) 29, 100, 105, 115, 117, 118, 195
- гиперконъюгации (сверхсопряжения) 30-31, 83, 117, 118
- мезомерный (сопряжения) 30, 118, 202
- поля 29

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Белобородов В.Л., Зурабян С.Э., Лузин А.П., Тюкавкина Н.А. Органическая химия. - М.: Дрофа, 2002. - Кн.1: Основной курс. - 640с.
- Вацуро К.В., Мищенко Г.Л. Именные реакции в органической химии. - М.: Химия, 1976. - 528с.
- Волков В.А., Вонский Е.В., Кузнецова Г.И. Выдающиеся химики мира. - М.: Высшая школа, 1991. - 656с.
- Гауптман К.З., Греффе Ю., Ремане Х. Органическая химия. - М.: Химия, 1979. - 832с.
- Гордон А., Форд Р. Спутник химика. - М.: Мир, 1976. - 541с.
- Ким А.М. Органическая химия. - Новосибирск: Сибирское университетское изд-во, 2002. - 971с.
- Ластухін Ю.О., Воронов С.А. Органічна хімія. - Львів: «Центр Європи», 2000. - 864с.
- Мищенко Г.Л., Вацуро К.В. Синтетические методы органической химии. - М.: Химия, 1982. - 440с.
- Нейланд О.Я. Органическая химия. - М.: Высшая школа, 1990. - 751с.
- Несмеянов А.Н., Несмеянов Н.А. Начала органической химии. - М.: Химия, Т.1. - 1969. - 663с., Т.2. - 1970. - 824с.
- Обущак М.Д., Біла Є.Е. Органічна хімія. - Львів: Видавничий центр університету ім. І. Франка, 2004. - 233с.
- Общая органическая химия. / Под ред. Д. Бартона и В.Д. Оллиса. - М.: Химия, 1981. - Т.1. - 736 с., 1986. - Т.10. - 704 с., 1986. - Т.11. - 736с.
- Овчинников Ю.А. Биоорганическая химия. - М.: Просвещение, 1987. - 815с.
- Пассет Б.В. Основные процессы химического синтеза биологически активных веществ. - М.: Издательский дом ГЭОТАР-МЕД, 2002. - 370с.
- Петров А.А., Бальян Х.В., Трощенко А.Т. Органическая химия. - С.-Пб.: «Иван Федоров», 2002. - 622с.
- Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П. Органическая химия. - Часть 1. - М.: Изд-во МГУ, 1999. - 555с., Часть 2. - М.: Изд-во МГУ, 1999. - 623с., Часть 3. - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2004. - 544 с., Часть 4. - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2004. - 726с.
- Терней А. Современная органическая химия. - М.: Мир, 1981. - Т.1.- 678с., Т.2.- 651с.
- Травень В.Ф. Органическая химия. - М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. - Т.1. - 727 с., Т.2. - 582с.
- Физер Л., Физер М. Органическая химия. Углубленный курс. - М.: Химия, 1966.- Т.1.- 680с., Т.2.- 783с.
- Химия углеводов / Кочетков Н.К., Бочков А.Ф., Дмитриев Б.А. и др. - М.: Химия, 1967. - 672с.
- Шабаров Ю.С. Органическая химия. - М. Химия, 2000. - 847с.
- Carey F.F., Sundberg R.J. Advanced Organic Chemistry. - 4th Ed. - N.-Y., Boston, Doptrecht, London, Moscow: Kluwer Academic / Plenum Publisher, 2000. - Part A: Structures and mechanisms.- 823 p., Part B: Reactions and Synthesis.- 965 p.
- Morrison R.T., Boyd R.M. Organic Chemistry. - 6th Ed. - Prentice Hall (NJ), 1992. - 1278p.
- Seyhan N.E. Organic Chemistry. - Lexington (MA), Toronto: D.C. Heath and Company, 1984. - 1163p.
- Solomons G.T.W. Organic Chemistry. - 6th Ed. - N.-Y., Chichester, Brislane, Toronto, Singapore: John Wiley & Sons, Inc., 1998. - 1218p.
- Streitwieser A., Heathcock C.H., Kosower E.M. Introduction to Organic Chemistry. - 4th Ed. - Upper Saddle River (NJ): Prentice Hall, 1998. - 1256p.
- Fessenden R.J., Fessenden J.S. Organic Chemistry. - 2nd Ed. - Boston: Willard Grant Press, 1982. - 1069p.

Авторы выражают благодарность д.х.н., доценту Гришковцу В.И. и к.х.н., доценту Пертелю С.С. за полезные советы, а также Махотиной Л.А., Щербаковой В.А., Землякову С.А. за помощь в подготовке рукописи.

СОДЕРЖАНИЕ

	стр.
<i>Глава 1. Предмет органической химии</i>	1
1.1. Качественное определение элементов в органических молекулах	4
1.2. Количественный анализ органических соединений	5
1.3. Определение молекулярной массы	5
1.4. Способы выделения индивидуальных веществ	6
1.5. Хроматография	6
<i>Глава 2. Теория строения органических соединений</i>	7
<i>Глава 3. Основы теории электронного строения органических молекул</i>	13
3.1. Основы квантово-механической теории строения атома	13
3.2. Основы квантово-механической теории химической связи	16
3.2.1. Основные положения метода валентных связей	16
3.2.2. Метод молекулярных орбиталей	22
3.2.3. Водородная связь, межмолекулярное взаимодействие	26
3.3. Взаимное влияние атомов в молекуле	29
<i>Глава 4. Химические реакции органических соединений</i>	32
4.1. Химические реакции и реагенты	32
4.2. Кислотность и основность	36
<i>Глава 5. Классификация и номенклатура органических соединений</i>	40
5.1. Классификация органических соединений	40
5.2. Ранние номенклатуры органических соединений	41
5.2.1. Тривиальная номенклатура	41
5.2.2. Рациональная номенклатура	42
5.2.3. Женевская и Льежская номенклатуры	42
5.3. Номенклатура ИЮПАК	42
5.3.1. Номенклатура углеводородных радикалов	44
5.3.2. Заместительная номенклатура	45
5.3.3. Радикально-функциональная номенклатура	47
<i>Глава 6. Изомерия</i>	49
6.1. Общие положения	49
6.1.1. Химическая структура, конфигурация, конформация	50
6.1.2. Изображение пространственного строения молекул	51
6.1.3. Стереохимические номенклатуры	52
6.1.4. Классификация видов изомерии	54
6.2. Структурная изомерия	55
6.3. Стереоизомерия	57
6.3.1. Хиральность, энантиомеры	57
6.3.2. Основные причины хиральности молекул	59
6.3.3. Диастереомерия	61
6.3.4. Рацемические смеси и принципы их разделения на энантиомеры	64
6.3.5. Конформационная изомерия	66
6.3.6. Относительность понятий химическая структура, конфигурация и конформация	71
<i>Глава 7. Алканы</i>	73
7.1. Строение и номенклатура алканов	73
7.1.1. Строение метана	73
7.1.2. Номенклатура алканов	73
7.1.3. Изомерия алканов	74
7.2. Физические свойства	75
7.2.1. Спектроскопия алканов	76
7.3. Получение алканов	76
7.3.1. Промышленные способы	77
7.3.2. Лабораторные способы синтеза алканов	78
7.4. Химические свойства алканов	81
7.4.1. Галогенирование	81
7.4.2. Нитрование	85
7.4.3. Сульфирование	86
7.4.4. Каталитическая дегидрогенизация алканов	87
7.4.5. Окисление	87
7.4.6. Каталитическая изомеризация алканов	88
7.5. Крекинг алканов	88
7.6. Ионные реакции	91

7.7. Важнейшие алканы	91
7.8. Метилен	92
7.8.1. Строение метилена	92
7.8.2. Химические свойства	93
<i>Глава 8. Алкены</i>	97
8.1. Строение и номенклатура алкенов	97
8.1.1. Строение этилена	97
8.1.2. Геометрическая изомерия	98
8.1.3. Номенклатура алкенов	99
8.2. Физические свойства	99
8.2.1. Спектроскопия алкенов	100
8.3. Промышленные методы получения алкенов	101
8.4. Лабораторные методы получения алкенов	102
8.4.1. Дегидрогалогенирование алкилгалогенидов	102
8.4.2. Дегидратация спиртов	104
8.4.3. Расщепление аминов. Правило Гофмана	107
8.4.4. Другие лабораторные методы, основанные на реакциях элиминирования	108
8.4.5. Реакции восстановления	109
8.4.6. Реакции конденсации	110
8.5. Химические свойства алкенов	110
8.5.1. Реакции восстановления	111
8.5.2. Реакции галогенирования	114
8.5.3. Механизмы реакции электрофильного присоединения	116
8.5.4. Направление присоединения галогеноводородов к алкенам	117
8.5.5. Другие реакции присоединения алкенам	120
8.5.6. Реакции замещения	123
8.5.7. Реакции окисления	125
8.6. Важнейшие алкены	128
<i>Глава 9. Алкины</i>	129
9.1. Строение и номенклатура алкинов	129
9.1.1. Строение ацетилена	129
9.1.2. Номенклатура алкинов	130
9.1.3. Изомерия алкинов	131
9.2. Физические свойства	131
9.2.1. Спектроскопия алкинов	131
9.3. Промышленные методы получения алкинов	132
9.4. Лабораторные методы получения алкинов	133
9.4.1. Синтез ацетилена из элементов	133
9.4.2. Синтезы, основанные на реакциях элиминирования	133
9.4.3. Реакции гомологизации	134
9.5. Химические свойства алкинов	136
9.5.1. Гидрирование	137
9.5.2. Электрофильное присоединение	138
9.5.3. Свободнорадикальное присоединение	139
9.5.4. Нуклеофильное присоединение	139
9.5.5. Реакции замещения	141
9.5.6. Реакции олиго- и полимеризации	144
9.5.7. Ацетилен-алленовая перегруппировка Фаворского	145
9.5.8. Реакции окисления	145
9.6. Отдельные представители алкинов	146
<i>Глава 10. Диены</i>	147
10.1. Строение и номенклатура диенов	147
10.1.1. Классификация алкадиенов	147
10.1.2. Номенклатура алкадиенов	147
10.1.3. Строение бутадиена-1,3	147
10.1.4. Строение аллена	149
10.2. Физические свойства	149
10.2.1. Спектроскопия диенов	149
10.3. Получение и химические свойства алленов	150
10.3.1. Методы синтеза алленов	150
10.3.2. Химические свойства алленов	150
10.4. Получение 1,3-диеновых углеводородов	151
10.4.1. Синтезы дивинила	151

10.4.2. Синтезы изопрена	153
10.4.3. Синтезы хлоропрена	154
10.5. Реакции диенов	154
10.5.1. Реакции 1,2- и 1,4-присоединения	154
10.5.2. Реакции «диенового синтеза»	157
10.5.3. Реакции полимеризации	159
10.6. Каучук	162
10.6.1. Природный каучук	162
10.6.2. Синтетический каучук	162
10.7. Терпены ациклического ряда	163
10.8. Витамины, содержащие полиеновую цепь	164
<i>Глава 11. Циклоалканы</i>	165
11.1. Моноциклические алифатические углеводороды	165
11.1.1. Номенклатура	165
11.1.2. Физические свойства	166
11.1.3. Строение циклопропана	166
11.1.4. Изомерия	167
11.1.5. Конформация	168
11.1.6. Общие методы получения	168
11.1.7. Специальные методы получения	171
11.1.8. Химические свойства	173
11.1.9. Влияние пространственных факторов на реакции производных циклоалканов	176
11.2. Би- и полициклические углеводороды	179
11.2.1. Номенклатура	179
11.2.2. Декалин	180
11.2.3. Адамантан	180
11.2.4. Моно- и бициклические терпены	181
11.2.5. Стероиды	183
<i>Глава 12. Галогенпроизводные углеводородов</i>	184
12.1. Строение и номенклатура	184
12.1.1. Классификация галогенпроизводных	184
12.1.2. Номенклатура ИЮПАК	184
12.2. Физические свойства	185
12.2.1. Спектроскопия галогеналканов	185
12.3. Синтез галогенпроизводных	186
12.3.1. Получение галогенпроизводных из алканов	186
12.3.2. Синтез галогенпроизводных из спиртов	186
12.3.3. Синтез галогенпроизводных из олефинов	188
12.3.4. Синтез галогенпроизводных из ацетиленовых углеводородов	189
12.3.5. Синтез дигалогенпроизводных из альдегидов и кетонов	189
12.3.6. Синтез галогенпроизводных из карбоновых кислот	189
12.3.7. Реакции обмена	190
12.4. Химические свойства моногалогенпроизводных	190
12.4.1. Реакции нуклеофильного замещения	190
12.4.2. Механизм бимолекулярного нуклеофильного замещения (S_N2)	192
12.4.3. Механизм мономолекулярного нуклеофильного замещения (S_N1)	194
12.4.4. Факторы, влияющие на протекание реакций по механизмам S_N1 и S_N2	195
12.5. Химические свойства дигалогенпроизводных	198
12.6. Синтез и химические свойства галоформов	199
12.6.1. Синтез хлороформа	199
12.6.2. Химические свойства хлороформа	199
12.6.3. Другие галоформные соединения	200
12.7. Галогенпроизводные ненасыщенных углеводородов	200
12.7.1. Методы получения винилхлорида	201
12.7.2. Химические свойства винилхлорида	201
12.7.3. Другие хлорированные этилены	202
12.7.4. Фторированные этилены	203
12.7.5. Аллилгалогениды	203
<i>Авторский указатель</i>	205
<i>Предметный указатель</i>	206
<i>Список литературы</i>	210
<i>Содержание</i>	211