

Лекции по органической химии
На 2 сем. 2019-20 уч.гол
для студ. спец. «Химия» направление «бакалавриат»

ЧАСТЬ 1. ВВЕДЕНИЕ В ОРГАНИЧЕСКУЮ ХИМИЮ. ОБЩИЕ ВОПРОСЫ.

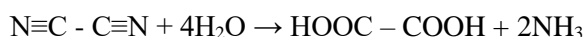
Лекция № 1. Предмет и задачи органической химии.

Впервые попытка разделить известные вещества по происхождению была сделана в средние века арабским алхимиком *Абу Бакром ибн Закария ар-Рази* (Персия, ≈865-925гг), предложившим классификацию веществ на минеральные, растительные и животные. Справедливости ради нужно отметить, что к веществам животного происхождения относились волосы, рога, кровь и т.д., а не привычные нам индивидуальные вещества.

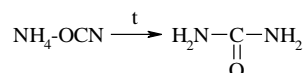
Эта классификация продержалась почти 1000 лет. В 1675 г. вышел учебник француза Н.Лемери в котором использовалась эта классификация, причём к веществам животного происхождения относился, например, ортофосфат кальция, получаемый прокаливанием костей.

Термин «органическая химия» был предложен в 1807 г. *Й-Я.Берцелиусом*, считавшим объектами изучения данным разделом химии *органические вещества*-т.е. вещества, образующиеся только в растительных и животных организмах под действием некой «жизненной силы» или spiritus vitae (теория *витализма*). В первой половине XIX века работы Ф.Велера, А. Кольбе и других показали, что т.н. «органические вещества» получают и вне живых организмов из минеральных веществ, но разделение химии на неорганическую и органическую сохранилось.

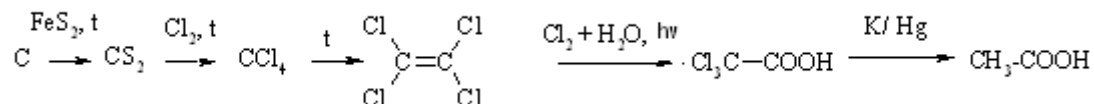
Ф. Вёлер, 1824 г., гидролиз дициана до щавелевой кислоты:



Ф. Вёлер, 1828 г. при нагревании раствора цианата аммония образуется мочевины- продукт метаболизма в животном организме:



А.Кольбе, 1845г., получил уксусную кислоту из простых неорганических веществ по схеме:



М.Бертло, 1854г., синтезировал жиры из глицерина и карбоновых кислот.

Всё это привело к краху теории витализма.

В 1834 г. Л.Гмелин предложил определение «Органическая химия – химия соединений углерода», а в 1861 г. это определение повторил А.М.Бутлеров. Определение неполное, т. к. сам углерод, его оксиды, угольную кислоту и её соли изучает неорганическая химия.

Более подходящим определением предмета можно считать определение, данное в 1889 г. К. Шорлеммером «Органическая химия- химия углеводородов и их производных». Углеводороды- соединения, состоящие из углерода и водорода.

На сегодняшний день известно примерно 12-18 миллионов органических соединений (для сравнения, неорганических соединений около 800 тысяч.) Такое многообразие соединений образованных одним элементом периодической системы объясняется способностью углерода образовывать цепи различной длины- замкнутые и незамкнутые, разветвленные и неразветвленные, содержащие в цепи одинарные, двойные и тройные связи.

Углерод входит в десятку наиболее распространённых элементов во Вселенной- H, He, O, C, Ne, Fe, N, Si, Mg, S.

Органогены- элементы составляющие основу органической химии- C, H, O, N. Они же составляют основу живой материи (>99% от числа атомов в живом организме), поэтому используют выражение «*биогеенные элементы*»

Основные задачи органической химии:

- выделение веществ из природного сырья или их синтез
- установление их состава и свойств
- выявление взаимосвязи между составом и свойствами
- синтез веществ с заранее заданными свойствами

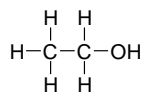
Органическая химия играет важную роль в современном народном хозяйстве. Это пластмассы, красители, лекарства, синтетические ткани, средства защиты урожая и т.д.

Основные положения теории химического строения.

В первой половине XIX века начали складываться первые теории строения, называемые электрохимическая теория, теория радикалов и теория типов. По мере накопления фактического материала и его осмысления эти теории были отставлены как не совсем соответствующие фактам. От теории радикалов сохранилось понятие «*органический радикал*», а теория типов сохранилась в виде *рациональной номенклатуры* и *радикало-функциональной номенклатуры ИЮПАК*, которые близки по смыслу.

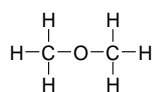
В 1830 г. Й.Берцелиус ввёл понятие об изомерах на основании факта, что винная и виноградная кислоты, различающиеся физическими свойствами, имеют одинаковый состав- $C_4H_6O_6$, а также некоторых других известных фактов. **Изомеры**- вещества, молекулы которых имеют одинаковый состав, но различное строение, а значит и различные свойства. Явление существования изомеров называется *изомерией*.

Например. веществу состава C_2H_6O соответствуют два изомера- этанол и диметиловый эфир.



этанол- жидкость (Т кип=+78⁰С)

взаимодействует с металлическим натрием



диметиловый эфир, газ (Т кип= -24⁰С)

не взаим. с металл. натрием

Виды изомерии:

I. Структурная изомерия:

1. изомерия углеродной цепи (скелета)
2. изомерия положения кратной связи или функциональной группы
3. изомерия состава функциональной группы
4. изомерия состава радикалов при гетероатоме или *метамерия*

II. Пространственная изомерия:

1. геометрическая изомерия (*цис*-, *транс*-)
2. оптическая изомерия
3. конформационная изомерия

III. Динамическая изомерия или *таутомерия*.

1843 г. Ш.Жерар, исправил массы известных к тому времени элементов, приведя их к привычным нам значениям. Это позволило уточнить формулы химических соединений.

1853г. Э.Франкланд ввёл понятия валентности.

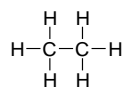
1857 г. А.Кекуле и А.Кольбе обосновали четырёхвалентность углерода

1858 г. А.Кекуле и А.Купер предположили способность углерода образовывать цепи различной длины, открытые и замкнутые. А.Купер предложил изображать химические связи чёрточками.

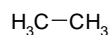
1861 г. А.М. Бутлеров ввёл понятие о *химическом строении* – соединении атомов элементов в определенной последовательности, согласно их валентности.

Химическое строение отображается с помощью структурных формул- полных и сокращенных.

-Например, этан (C₂H₆) молекулярная формула



полная структурная формула



сокращенная структурная формула

В органической химии используют, в основном, сокращённые структурные формулы, причём валентные штрихи не всегда указывают, например: этан CH₃CH₃

Бутлеров предложил, чтобы каждому химическому соединению соответствовала только одна формула.

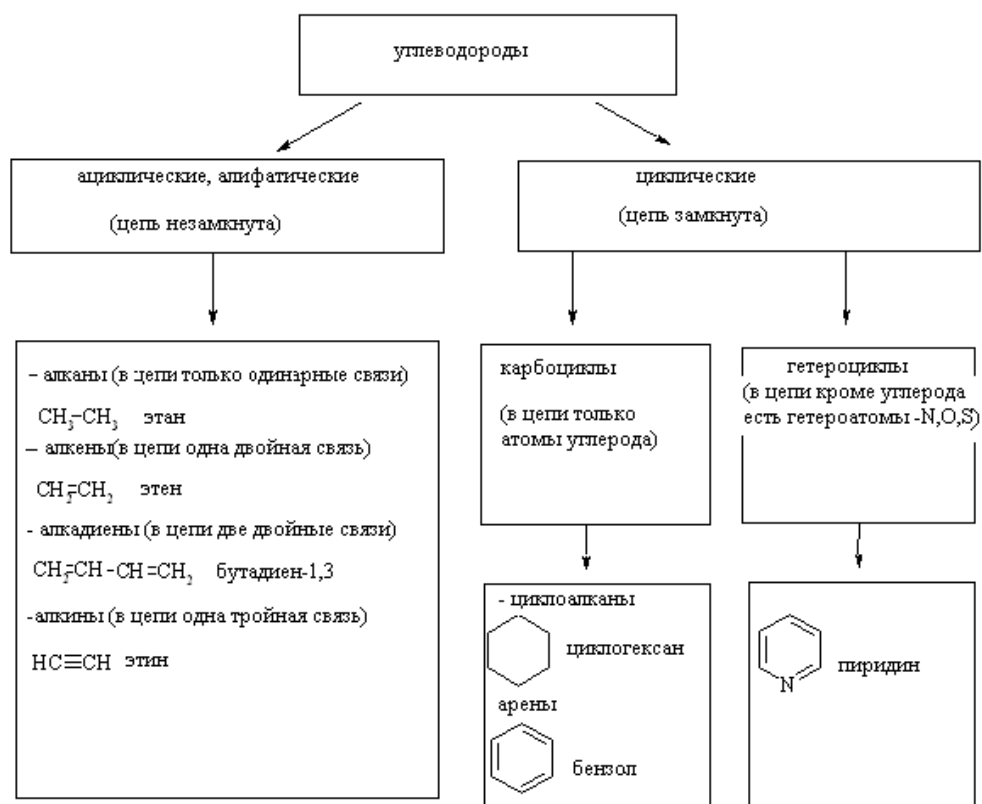
Бутлеров ввёл понятие о взаимном влиянии атомов друг на друга, в современной химии используют термин *электронные эффекты*. К ним относятся индуктивный и мезомерный эффекты.

В 1874 г. Я.Вант-Гофф и А. Ле Бель предложили тетраэдрическую модель атома углерода, так были заложены основы *стереохимии*- раздела химии, изучающего пространственное строение молекул.

В XX веке теория строения дополнилась теорией мезомерии (К.Ингольд, 1922 г.), теорией резонанса (Л.Полинг, Д.Уэланд, 1928 г.), теорией молекулярных орбиталей, теорией функционала плотности.

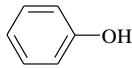




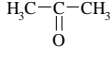
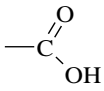

Лекция № 2.Классификация органических соединений по строению углеродной цепи.

Атом углерода способен образовывать цепи различной длины- замкнутые и незамкнутые, разветвленные и неразветвленные, содержащие в цепи одинарные, двойные и тройные связи. В зависимости от этого выделяют следующие классы углеводородов:



Классификация органических соединений по природе функциональных групп, классы органических соединений.

Функциональная группа- атом или группа атомов, определяющая принадлежность соединения к определенному классу и его химические свойства.

Функциональная группа	Класс соединений	Пример
R-H	Углеводороды	CH ₄ метан
галогены, Hal или X, где X =-F,-Cl, -Br, -I	R-X галогенопроизводные	CH ₃ -Br бромметан
гидроксигруппа (окси-группа) -OH	R-OH спирты фенолы	CH ₃ -OH метанол  фенол
оксо-группа, (карбонильная группа)  или	 или R-CHO альдегиды  или R-CO-R кетоны	 , CH ₃ -CHO этаналь  , CH ₃ -CO-CH ₃ пропанон
карбоксильная группа -COOH или 	R-COOH карбоновые кислоты	CH ₃ -COOH этановая кислота
аминогруппа -NH ₂	R-NH ₂ амины (первичные)	CH ₃ -NH ₂ аминметан
нитрогруппа -NO ₂	R-NO ₂ нитросоединения	CH ₃ -NO ₂ нитрометан
меркаптогруппа, тиольная группа-SH	R-SH тиолы, меркаптаны	CH ₃ -SH метантиол
сульфогруппа-SO ₃ H, 	R-SO ₃ H сульфокислоты	CH ₃ -SO ₃ H метансульфокислота

Монофункциональными называют соединения, содержащие одну функциональных групп, напрмер одноатомные спирты, монокарбоновые кислоты и т.д.

Полифункциональными называют соединения, содержащие две или несколько одинаковых функциональных групп, напрмер трёхатомные спирты, дикарбоновые кислоты и т.д.

Гетерофункциональными называют соединения, содержащие две или несколько различных функциональных групп, напрмер аминфенолы, оксикислоты и т.д.

Лекция № 3.Номенклатура органических соединений.

Номенклатура- свод правил, определяющих название соединения. Существуют следующие виды номенклатуры:

Тривиальная- исторически сложившиеся названия указывающие на:

- происхождение (кофеин, мочеви́на, яблочная или лимонная кислота)

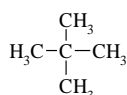
-способ получения (в названиях- пирогаллол, пирокатехин, пировиноградная кислота присутствует «пирос»-огонь, нагревание, т.е. эти вещества получены нагреванием соответственно галловой кислоты, катехина и виноградной кислот)

- характерные свойства, например многоатомный спирт-глицерин и аминокислота-глицин сладки на вкус, поэтому имеют в названии общий корень- «гликос»-сладкий; пикриновая кислота горькая на вкус, по гречески «пикрос»- горький.

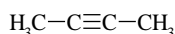
Часто используют **акронимы**- сокращённые обозначения по начальным буквам, например- ТНТ, ТГФ, ДМСО...

Тривиальные названия не связаны со строением вещества.

Радикало-функциональная или рациональная (относится к систематическим)- считает органические соединения производными более простейших или состоящими из радикалов. Например:

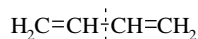


тетраметилметан



диметилацетилен

Пример соединений, составленных из радикалов:



дивинил




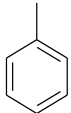
метилбромид

Органические радикалы.

Органические радикалы- остатки углеводородов, из которых удалены 1 (реже 2 или 3) атом водорода. Если удален один атом водорода, радикал одновалентен и обозначается как R-; окончание «ил». Если удалены два атома водорода, радикал двухвалентен и обозначается как -R- или R= ; окончание «илен» или «илиден».

Из школьного курса известны некоторые радикалы:

Важнейшие одновалентные радикалы:

<p>предельные, алкилы:</p> <p>CH₃- метил</p> <p>C₂H₅- или CH₃-CH₂- этил</p> <p>C₃H₇- пропил</p> <p>C₄H₉- бутил</p> <p>C₅H₁₁ пентил, амил</p> <p>C₆H₁₃- гексил</p>	<p>непредельные:</p> <p>CH₂=CH- этенил, винил</p> <p>CH≡C- этинил</p>	<p>циклические (циклоалкилы) и ароматические (арилы):</p> <p>$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{CH}- \\ \\ \text{H}_2\text{C} \end{array}$ или  циклопропил</p> <p>также циклобутил, циклопентил и др.</p> <p>$\begin{array}{c} \\ \text{HC}=\text{C}=\text{CH} \\ \quad \\ \text{HC} \quad \text{CH} \\ \\ \text{CH} \end{array}$ или  фенил</p>
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	--------------------------------------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Заместительная номенклатура ИЮПАК (IUPAC или International Union of the Pure and Applied Chemistry- Международный союз теоретической и прикладной химии).

Основой соединения является родоначальная структура- главная цепь или цикл. С ней связаны заместители- функциональные группы и органические радикалы. Важнейшие родоначальные структуры приведены ниже(*).

Для построения названия надо:

1. Подчеркнуть функциональные группы, выбрать старшую

(Старшинство основных функциональных групп приведено ниже **).

2. Выбрать родоначальную структуру-главную цепь или цикл, содержащие максимальное число:

-функциональных групп

-кратных связей

-атомов углерода (т.е. максимальную длину цепи)

3. Пронумеровать цепь, начиная с того конца, к которому ближе:

- функциональная группа

-кратная связь

-заместитель или заместители

4. Построить название, как сложное слово, состоящее из следующих частей:







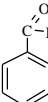
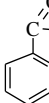
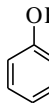
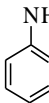
Приставка	Корень	Суффикс	Окончание
Остальные заместители (функциональные группы и органические радикалы по алфавиту)	Число атомов углерода или цикл 1 С- мет 2 С- эт 3 С- проп 4 С- бут 5 С- пент	Степень насыщенности: одинарная связь -ан двойная связь -ен тройная связь -ин	Старшая группа

5. Для заместителей и кратных связей указать:

-количество, словами ди-, три-, тетра и т.д.

-местоположение каждого -цифрами перед приставкой, после суффикса и окончания.

(*)Родоначальные структуры.

предельные	непредельные	алициклические	ароматические
CH_4 метан $\text{CH}_3\text{-CH}_3$ этан $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ пропан $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ бутан $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ пентан	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ этен $\text{HC}\equiv\text{CH}$ этин	 циклопропан  циклобутан  циклопентан  циклогексан	 бензол  толуол  бензальдегид  бензойная к-та  фенол  анилин

() основные классы органических соединений.**

1. Расположены в порядке убывания старшинства функциональных групп.

2. Указаны названия функциональных групп в приставке или окончании по номенклатуре ИЮПАК.

название класса	функциональная группа	наименование функциональной группы	
		в приставке	в окончании
карбоновые кислоты	-(C)OOH -COOH	карбокси-	-овая кислота - карбоновая кислота
сульфокислоты	-SO ₃ H	сульфо-	-сульфоновая кислота (-сульфокислота)
альдегиды	-(C)H=O -CH=O	оксо- формил-	-аль -карбальдегид
кетоны	>C=O	оксо-	-он
спирты	-OH	гидрокси (окси)-	-ол
тиолы (меркаптаны)	-SH	меркапто-	-тиол
амины	-NH ₂ >NH >N-	амино-	-амин
нитросоединения	-NO ₂	нитро-	-
простые эфиры	-OR	алкокси-	-
тиоэфиры (сульфиды)	-SR	алкитио-	-
галогенопроизводные	-F, -Cl, -Br, -I	бром-, иод-, фтор-, хлор-	-

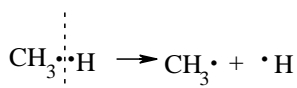
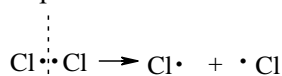
(Атомы углерода, указанные в скобках, входят в состав родоначальной структуры)

Лекция 4. Способы разрыва связи: гомолитический и гетеролитический. Понятие о свободных радикалах, карбокатионах и карбоанионах

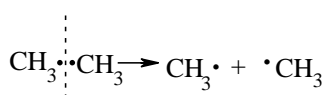
Известны два основных типа разрыва ковалентной связи:

Гомолитический или радикальный. Общая электронная пара разрывается симметрично, образуются нейтральные частицы с неспаренным электроном. Такие частицы называются свободными радикалами. Гомолитическому разрыву способствуют нагревание, освещение, инициаторы (перекиси).

Например:



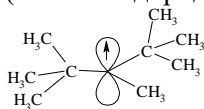
метан метильный радикал



этан

Радикалы очень активны \Rightarrow имеют малое время жизни. Например, для метильного радикала время жизни $\approx 0,01 \text{ с}^{-1}$

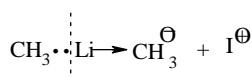
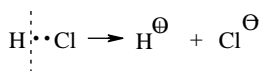
(в токе водорода).



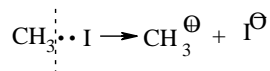
Для *дипрет*-бутилметильного радикала время жизни 1 мин (в бескислородной атмосфере).

Гетеролитический или ионный. Общая электронная пара остается у одного из атомов, который превращается в анион; тогда другой атом становится катионом. Гетеролитическому разрыву способствуют полярные растворители, катализаторы.

Например:



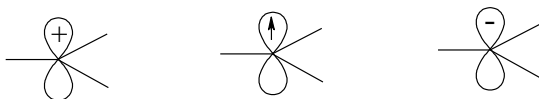
метиллитий метильный анион, карбоанион



метилюидид метильный катион, карбокатион

Электронное строение карбокатионов, свободных радикалов и карбоанионов.

Общим для них является тип гибридизации- sp^2 (для карбоанионов также sp^3), разница лишь в числе электронов на негибридизованной p_z - орбитали.



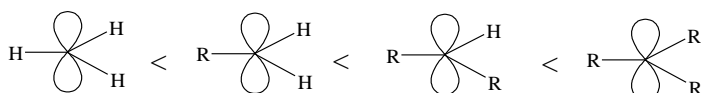
карбокатион

свободный радикал

карбоанион

Пространственное строение карбокатионов, свободных радикалов и карбоанионов.

p_z - орбиталь не рассматриваем. sp^2 -гибридизованные орбитали, в простейшем случае, связаны с 3 атомами водорода. Тогда это метильный катион, радикал или анион. Последовательно заменяя атомы водорода на органические радикалы, получим первичные, вторичные и третичные частицы- катион, радикал или анион.



метильный катион
радикал
анион

первичный катион
радикал
анион

вторичный катион
радикал
анион

третичный катион
радикал
анион

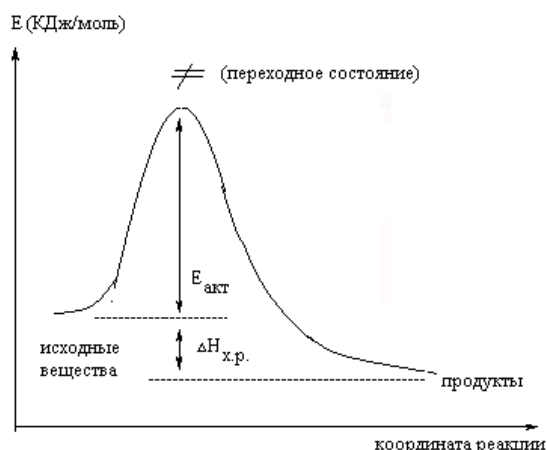
Все эти частицы расположены в порядке возрастания стабильности, устойчивости, т.е. самой устойчивой частицей является третичная.

Стабильность частиц обусловлена двумя факторами:

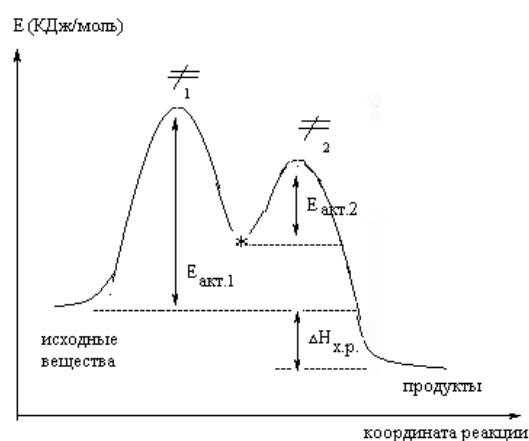
- пространственные (стерические) затруднения
- делокализация заряда т.е. распределение заряда на соседние атомы; чем больше атомов, тем меньше плотность заряда \Rightarrow стабильнее частица.

Лекция № 5. Механизм органической реакции. Классификация реагентов и химических реакций.

Органические реакции протекают, как правило, в несколько стадий. Эти стадии бывают быстрыми и медленными. Самая медленная из них называется *лимитирующей* или *скоростьюлимитирующей*. Она и определяет и скорость всего процесса. Например, если скорость лимитирующей стадии, согласно закону действующих масс, зависит от концентрации только одного из реагентов, такую реакцию считают мономолекулярной. Путь, по которому реакция проходит от исходных веществ к продуктам реакции, называется *энергетическим профилем реакции*.



(энергетический профиль мономолекулярной реакции)



(энергетический профиль бимолекулярной реакции)

Переходное состояние (обозначено косой чёрточкой, перечёркнутой двумя горизонтальными)- мгновенное, неустойчивое состояние системы, в котором старые связи до конца не разорвались, а новые- не полностью образовались, энергия данной системы максимальна.

Интермедиат (обозначен *)- радикал, катион, анион, может быть устойчивым.

$E_{акт}$ - энергия активации, необходимая для того, чтобы столкновение молекул приводило к взаимодействию.

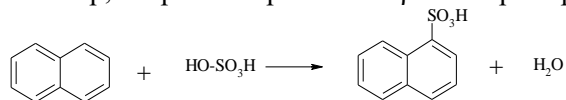
$\Delta H_{x.p.}$ - тепловой эффект химической реакции, в данном случае, экзотермической.

Существуют вещества-катализаторы, уменьшающие E_a , тем самым ускоряющие реакции.

Ингибиторы - вещества, увеличивающие E_a , замедляющие реакцию.

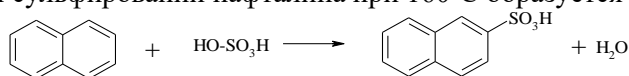
Если возможно образование нескольких продуктов реакции, то преимущественное образование одного из них определяется следующими факторами:

1. **Кинетический контроль** – образуется тот продукт, скорость образования которого выше, это зависит от величины энергии активации. Например, при сульфировании нафталина при 80°C преобладает α -изомер, скорость образования β -изомера гораздо меньше:



α -нафталинсульфоокислота

2) **Термодинамический контроль** – образуется тот продукт, который в данных условиях более устойчив, определяется разностью свободных энергий продуктов реакции и исходных веществ. Например, при сульфировании нафталина при 160°C образуется преимущественно β -изомер..



β -нафталинсульфоокислота

Классификация реагентов: радикалы, электрофилы и нуклеофилы.

В ходе химической реакции разрываются одни связи и образуются другие. Молекула, в которой происходят эти изменения называется **субстратом**; а та часть молекулы, зачастую большой, в которой происходят изменения называется **реакционным центром**. Частица, действующая на субстрат называется **реагентом**.

Реагенты делятся на три типа:

1. **Свободные радикалы** ($R\cdot$) - нейтральные частицы с неспаренным электроном, например- $Cl\cdot$, $H_3C\cdot$, $H\cdot$, $\cdot NO_2$. Получаются в результате гомолитического расщепления.

2. **Электрофилы** (E) - катионы или нейтральные частицы с дефицитом электронов на внешнем уровне, например-



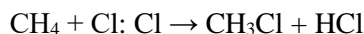
H^+ (протон), Cl^+ (хлороний), NO_2^+ (нитроний), CO_2 , SO_3

3. **Нуклеофилы** (Y) - анионы или нейтральные частицы с неподеленной электронной парой, например- H^- (гидрид), Cl^- , NO_2^- , NH_3 , амины, HOH , спирты и т.д.

Классификация химических реакций по изменению связей в субстрате и реагенте.

По изменению связей в субстрате и реагенте химические реакции делятся на следующие основные типы:

1) радикальные- реагентом является свободный радикал. Например, в реакции хлорирования метана радикалом является атом хлора, образующийся при гомолитическом разрыве в молекуле хлора.

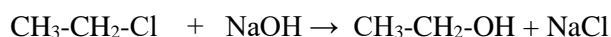


2) Ионные:

а) электрофильные - реагентом является электрофил. Например, в реакции присоединения хлороводорода к этилену электрофил- протон, образующийся при гетеролитическом разрыве в молекуле HCl .

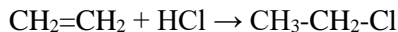


б) нуклеофильные - реагентом является нуклеофил. Например, в реакции замещения, приведенной ниже нуклеофилом является гидроксид- ион, образующийся при гетеролитическом разрыве в молекуле $NaOH$.

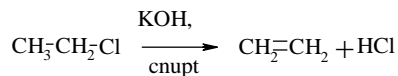


Классификация химических реакций по конечному результату: присоединение, отщепление, замещение.

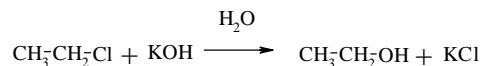
1. **Реакции присоединения** (обозначаются буквой **A**), образование одной молекулы из двух, например:



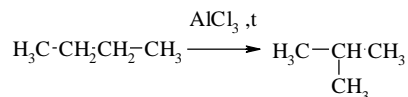
2. **Реакции отщепления, элиминирования** (обозначаются буквой **E**), отщепление от молекулы части ее, например:



3. **Реакции замещения** (обозначаются буквой **S**), замещение атома или группы атомов на другие, например:



4. **Перегруппировки** (обозначаются буквой **R**), изменение структуры молекулы с сохранением общего числа атомов, например:



н-бутан

изобутан

Классификация химических реакций по числу молекул, участвующих в лимитирующей стадии.

Различают мономолекулярные, бимолекулярные, крайне редки тримолекулярные. Определяются скоростью самой медленной стадии. Например, если скорость определяется концентрацией одного вещества по закону действующих масс, то это реакция мономолекулярная: $V = k [A]$; для бимолекулярной: $V = k [A] \cdot [B]$

Классификация химических реакций по изменению степени окисления или окислительно-восстановительные реакции.

Окислительно-восстановительные реакции сопровождаются изменением степеней окисления.

Окисление- процесс отдачи электронов, в органической химии подразумевают процесс отщепления двух атомов водорода или присоединения одного атома кислорода. Символ окисления - [O]

Реакции окисления- один из важнейших методов перехода от одного класса органических соединений к другому, например, от предельных соединений к непредельным; от спиртов к альдегидам и кетонам и т.д.

Восстановление- процесс присоединения электронов, в органической химии подразумевают процесс присоединения двух атомов водорода или отщепление одного атома кислорода. Символ восстановления - [H] Реакции восстановления- один из важнейших методов перехода от одного класса органических соединений к другому, например, от непредельных соединений к предельным; от альдегидов и кетонов к спиртам и т.д.

Лекция № 6.Сопряжение.

Сопряжение или **конъюгация**- взаимодействие соседних, параллельных в пространстве негибризованных p-орбиталей, числом 3 и более, с образованием единой, делокализованной системы.

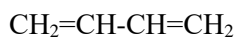
Сопряжение приводит к понижению энергии молекулы и выравниванию связей.

π, π - сопряжение.

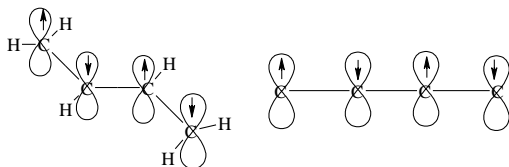
Как известно из школьного курса химии, сопряженными называют системы с чередующимися двойными (тройными) и одинарными связями, например $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$, но не $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$.

В сопряженных молекулах происходит взаимодействие между соседними π - связями, называемое **π, π - сопряжением**.

Простейшим представителем сопряженных соединений с π , π -сопряжением является бутадиен-1,3 или дивинил:



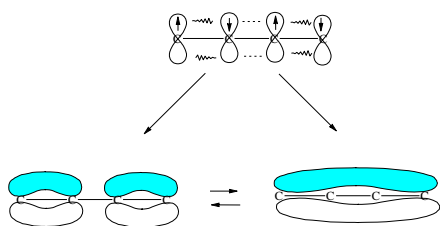
Как видно из формулы, все 4 атома углерода находятся в sp^2 -гибридном состоянии. Такие атомы называются тригональными, плоскими, а значит плоской является вся молекула. sp^2 -гибридные атомные орбитали образуют плоский σ -скелет, перпендикулярно которому расположены 4 негибридизованные p_z -орбитали.



вид в перспективе

вид сбоку, с ребра, атомы Н не видны

Попарное перекрывание этих орбиталей приведет к образованию двух отдельных π -связей. Такие пары электронов, принадлежащие только двум атомам называют **локализованными**. Но в центре молекулы также возможно дополнительное перекрывание, тогда образуется четырехэлектронное π -облако, охватывающее всю молекулу. Такая система называется **делокализованной**. Делокализованная система имеет меньшую энергию, чем локализованная, она термодинамически выгоднее. Разница между ними составляет примерно 15 Кдж/моль, она называется энергией делокализации. Величина этой энергии мала, поэтому эти формы переходят друг в друга и между ними ставится знак обратимости.



Локализованная система

Делокализованная система

с отдельными π -облаками

с 4-х электронным π -облаком

На наличие сопряжения указывают следующие факты:

1. Известно, что при гидрировании одной двойной связи в бутене-1 ($\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$) выделяется ~127 Кдж/моль теплоты, т.е. для дивинила должно выделяться $2 \times 127 = 254$ Кдж/моль. На самом деле выделяется 239 Кдж/моль, что на 15 Кдж/моль меньше. Эту величину и считают энергией делокализации.

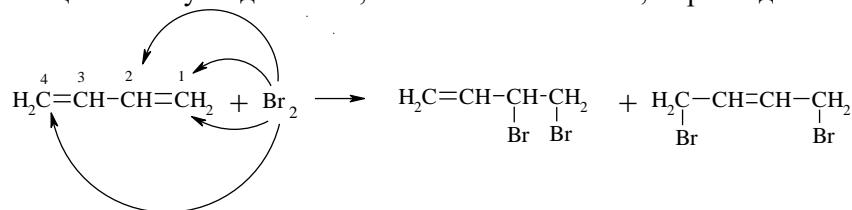
2. Длины связей в дивиниле отличаются от обычных:

Связи $\text{C}=\text{C}$ имеют длину по 0,136 нм (в алкенах-0,134 нм)

Связь $\text{C}-\text{C}$ имеет длину 0,146 нм (в алканах-0,154 нм)

т.е. двойные связи чуть удлиняются, одинарная- укорачивается, приобретая частично двосвязанный характер.

3. На наличие одновременно локализованной и делокализованной форм указывают химические свойства сопряженных диенов, например присоединение 1 моль брома. Часть молекул брома присоединяется к крайней паре атомов углерода, это т.н. называемое 1,2-присоединение, а часть- по концам молекулы дивинила, это т.н. называемое 1,4-присоединение:



3,4-дибромбутен-1

1,4-дибромбутен-2

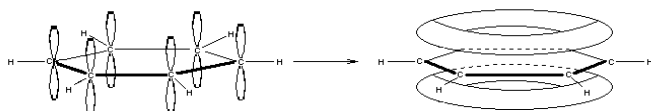
Другие примеры соединений с π , π -сопряжением, например:

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ дивинил
 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ гексатриен-1,3,5
 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$ винилацетилен
 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$ акрилонитрил
 $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$ дивцетилен

Простейшим представителем циклических сопряженных соединений с π , π - сопряжением является бензол:



Как видно из формулы (формула Кекуле), все 6 атомов углерода находятся в sp^2 - гибридном состоянии. sp^2 - гибридные атомные орбитали образуют плоский шестиугольный σ -скелет, перпендикулярно которому расположены 6 негибризованных p_z - орбиталей. Взаимно перекрываясь эти орбитали образуют шестизлектронное π -облако, имеющее форму тора («бублика»). Два таких облака располагаются над и под плоскостью цикла.



Как установлено методами рентгеноструктурного анализа, молекула бензола представляет собой равносторонний шестиугольник с одинаковыми сторонами длиной 0,140 нм. Поэтому бензол правильнее изображать в виде шестиугольника с вписанным в него кругом.(формула Полинга):

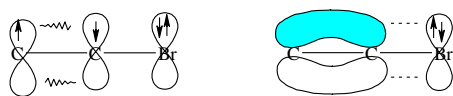


Формула Кекуле не совсем верна, т.к. в бензоле нет одинарных и двойных связей, но она более удобна и поэтому используется чаще.

Энергия делокализации для бензола составляет примерно 150 Кдж/моль.

p , π - сопряжение.

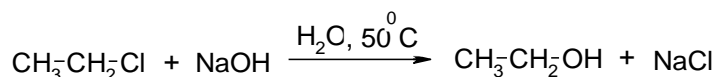
Характерно для соединений, содержащих рядом с двойной связью или ароматическим циклом атом с p - орбиталью. На p - орбитали могут располагаться 0 электронов (катион), 1 электрон (радикал) или 2 электрона (неподеленная электронная пара или анион). Простейшими представителями таких соединений с открытой цепью являются винилгалогениды, например винилбромид $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Br}$. Как видно из формулы, оба атома углерода находятся в sp^2 - гибридном состоянии. sp^2 - гибридные атомные орбитали образуют плоский σ -скелет, перпендикулярно которому расположены 2 негибризованные p_z - орбитали. Взаимно перекрываясь эти орбитали образуют π -связь. Одна из p -орбиталей брома может быть параллельна π -связи. Тогда между ними происходит взаимодействие, называемое p , π - сопряжением.



Сопряжение приводит к упрочнению связи углерод- галоген, такую связь труднее разорвать.

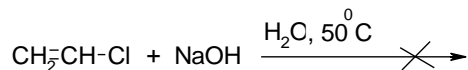
Пример 1. Для обнаружения галогена органическое соединение нагревают со спиртовым раствором нитрата серебра; при наличии хлора, брома или иода образуется осадок или муть соответствующего галогенида серебра. Винилхлорид даже после многочасового кипячения не даёт такой реакции.,

Пример 2. Сравним винилбромид и этилбромид. Оба вещества имеют одинаковый скелет. Если на них подействовать одним и тем же веществом, например водным раствором щелочи, при умеренной температуре, мы увидим что этилбромид сравнительно легко вступает в реакцию обмена галогена на гидроксил. Винилбромид в эту реакцию не вступает, что говорит о большей прочности связи.



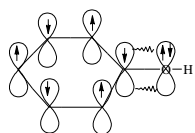
этилхлорид

этанол



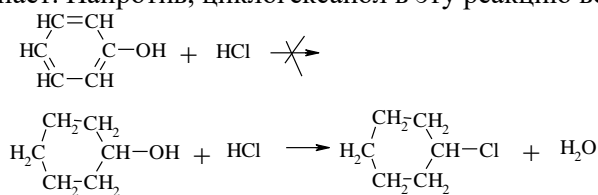
винилхлорид

В качестве циклического соединения, в молекуле которого наблюдается p, π- сопряжение, можно взять фенол или анилин. В них происходит взаимодействие между неподеленной электронной парой кислорода (или азота) с π-электронной системой цикла.



фенол

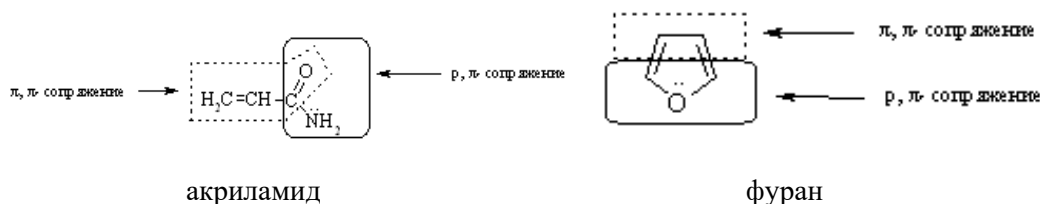
Это приводит укорочению и упрочнению связи углерод-кислород. Если сравнить фенол с циклическим спиртом-циклогексанолом, имеющим такой же скелет, то в реакцию обмена гидроксила на галоген фенол не вступает. Напротив, циклогексанол в эту реакцию вступает



достаточно легко.

циклогексанол

В молекулах часто есть оба вида сопряжения, например:

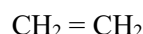
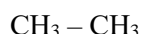


акриламид

фуран

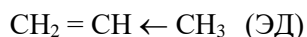
Лекция № 7. Электронные эффекты.

Электронное облако в молекуле может быть распределено равномерно, при этом ковалентные связи неполярны, например, в водороде, этане и этилене:



Если связь образована атомами с различной электроотрицательностью происходит смещение электронной плотности т.е. поляризация. Она передается по соседним связям в виде электронных эффектов. Известны два основных вида эффектов:

1. Индуктивный эффект (обозначается I) - передача влияния заместителя по цепи простых, σ-связей. Изображается он прямыми стрелками, направленными к более электроотрицательному атому. Для атома H эффект принят равным нулю (I=0). Если атом или группа атомов (заместитель) смещают электронное облако (электронную плотность) от себя, они проявляют положительный индуктивный эффект (+I) и являются электронодонорными группами (ЭД-группы). К ним относятся все алкилы (CH₃-, C₂H₅-), ионы -O⁻ и =N⁻: Например, в пропилене метильная группа-электронодонор.

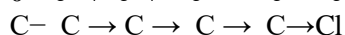
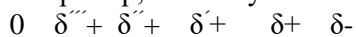


Если атом или группа атомов (заместитель) смещают электронное облако (электронную плотность) к себе, они проявляют отрицательный индуктивный эффект (-I) и являются

электронноакцепторными группами (ЭА-группы). К ним относятся все функциональные группы (галогены,ОН,СООН,...). $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 \rightarrow \text{OH}$

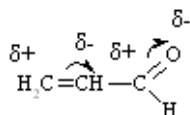
Индуктивный эффект передается на 3 ближайшие связи с постепенным уменьшением (эффект затухания).

Например, в молекуле 1-хлорпентана:



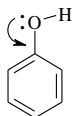
Где $\delta'''+ < \delta''+ < \delta'+ < \delta+ < \delta-$

Мезомерный эффект или эффект сопряжения (обозначается М) -передача влияния заместителя по сопряженной системе . Изображается изогнутыми стрелками. В симметричных молекулах, типа дивинила или бензола, мезомерный эффект равен нулю. В остальных случаях знак эффекта определяется типом сопряжения. Для молекул, в которых присутствует π, π - сопряжение, наблюдается отрицательный эффект (-М). Например, в молекуле акролеина (пропеналя), наличие кислорода приводит сначала к поляризации π - связи в $\text{C}=\text{O}$, а затем соседней π - связи в $\text{C}=\text{C}$:



В целом, оттягивая π - электроны соседней связи в $\text{C}=\text{C}$ в свою сторону, альдегидная группа является электроноакцепторной группой, обладающей отрицательным мезомерным эффектом.

Для молекул, в которых присутствует p, π - сопряжение, наблюдается положительный эффект (+М). Например, в молекуле фенола, существует сопряжение между неподеленной электронной парой кислорода и π -системой бензольного кольца. Это приводит к смещению электронной пары в сторону кольца. Данное смещение приводит к повышению π -электронной плотности в кольце. Тогда гидроксильная группа проявляет положительный мезомерный эффект, она является электронодонорной группой.



Заместители могут иметь проявлять разные эффекты, тогда один из них будет преобладающим. Данные по разным группам сведены в таблицу.

Заместитель	Знак индуктивного эффекта	Знак мезомерного эффекта	Суммарное действие
Алкил (-CH ₃ ; -C ₂ H ₅ ;-C ₃ H ₇ ; ...)	+	0	электронодонор
-OH; -OR;-NH ₂ ;-NHR;-NR ₂ ;	-	+	I < M т.е. электронодонор
Галоген -X (-F; -Cl;-Br; -I)	-	+	I > M т.е. электронакцептор
-NO ₂ ; -CHO;-COOH;-SO ₃ H;	-	-	-I ; -M т.е. электронакцептор

Лекция № 8. Кислотность и основность органических соединений.

Теория кислот и оснований Брэнстеда-Лоури (1923 г.).

Теория кислот и оснований Брэнстеда называется *протолитической*, т. к. рассматривает отношение к протону.

Кислоты Брэнстеда – это вещества, способные отдавать протон (доноры протона).

Кислоты Брэнстеда называют также *протонными* кислотами.

Они должны содержать кислотный центр- атом любого элемент и связанный с ним атом водорода, способный отщепляться в виде протона ($\text{Э} \leftarrow \text{H}$).

Основными биогенными элементами являются- C, N, O, S.

В зависимости от этого различают 4 основных типа кислот Брэнстеда:

C-H-кислоты, к ним относятся углеводороды

N-H-кислоты, к ним относятся амины, имины, амиды и т.д.

O-H-кислоты, к ним относятся спирты, фенолы, карбоновые кислоты

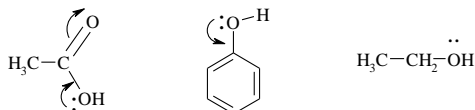
S-H-кислоты, к ним относятся тиолы (меркаптаны).

Факторы, влияющие на силу кислот:

1. Природа атома в кислотном центре, чем выше его электроотрицательность, тем сильнее поляризована связь элемент- водород, тем легче отщепляется протон, тем сильнее кислотные свойства. В ряду элементов С, N, O, электроотрицательность возрастает слева направо, следовательно самыми сильными будут О-Н- кислоты: $C-H < N-H < O-H$

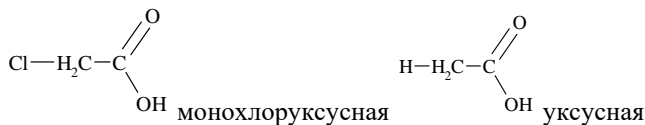
2. Поляризуемость атома в кислотном центре. Чем больше радиус (объем) атома, тем он легче поляризуется, тем сильнее кислотные свойства. Поэтому S-Н-кислоты (тиолы) сильнее О-Н-кислот (спиртов), т.к. радиус у серы больше, чем у кислорода.

3. Наличие p,π- сопряжения всегда повышает силу кислот. Так в ряду О-Н- кислот фенолы, в которых это сопряжение присутствует всегда сильнее спиртов, в которых сопряжения нет. Карбоновые кислоты намного сильнее фенолов, т.к. в них в сопряжении участвуют два атома кислорода, в фенолах атом кислорода и более слабые атомы углерода:



карбоновая кислота фенол спирт

4. Электроноакцепторные группы всегда усиливают кислотные свойства, электронодонорные группы всегда ослабляют кислотные свойства. Например, монохлоруксусная кислота почти в 100 раз сильнее уксусной, благодаря наличию электроноакцепторной группы- хлора. Хлор, за счет $-I$ - эффекта, передающегося на 3 ближайшие связи, способствует дополнительной поляризации связи О-Н.



кислота		pKa
CH ₃ COOH	уксусная	4,76
ClCH ₂ -COOH	монохлоруксусная	2,85
Cl ₂ CH-COOH	дихлоруксусная	1,25
Cl ₃ C-COOH	трихлоруксусная	0,66

Уксусная кислота в 10 раз слабее муравьиной, т.к. содержит рядом с кислотным центром метил- электронодонор с $+I$ - эффектом



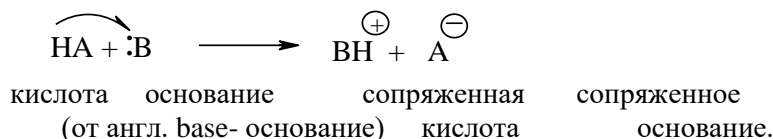
Основания Брэнстеда – это вещества, способные присоединять протон (акцепторы протона). Для присоединения протона они должны содержать основной центр-π- электроны или n- электроны (неподеленная электронная пара). В зависимости от этого различают π- основания или n- основания. К π- основаниям относятся алкены, алкадиены, алкины, арены. π- основания гораздо слабее, чем n- основания. Последние содержат неподеленную электронную пару. В зависимости от типа атома в основном центре различают:

-Аммониевые (N- основания), содержат атом азота, к ним относятся амины, имины, амиды, нитрилы,...

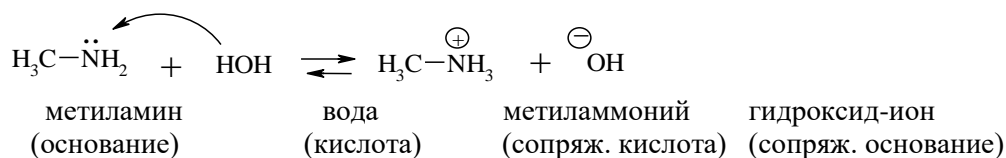
-Оксониевые (O- основания), содержат атом кислорода, к ним относятся спирты, фенолы, эфиры,....

-Сульфониевые (S- основания) , содержат атом серы, к ним относятся тиолы, тиоэфиры....

Согласно теории Бренстеда, любую химическую реакцию можно представить как взаимодействие между кислотой и основанием с образованием сопряженной кислоты и сопряженного основания по схеме:



например:



Поскольку данный процесс обратим, можно записать выражение константы равновесия K_p :

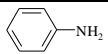
$$K_p = \frac{[\text{CH}_3-\text{NH}_3^+]\cdot[\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3-\text{NH}_2]\cdot[\text{H}_2\text{O}]}$$

Подобные реакции протекают в разбавленных водных растворах, тогда концентрация воды во много раз больше концентрации остальных компонентов т.е. данная величина постоянная: $[\text{H}_2\text{O}]=\text{const}$. Перенеся эту величину в левую часть получим новую величину- константу ионизации сопряженной кислоты $K_{\text{ВН}^+}$

$$K_{\text{ВН}^+} = K_p \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{CH}_3-\text{NH}_3^+]\cdot[\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3-\text{NH}_2]}$$

Для органических соединений величина мала, поэтому используют более удобный отрицательный десятичный логарифм $K_{\text{ВН}^+}$, обозначаемый как $p K_{\text{ВН}^+}$

$pK_{\text{ВН}^+} = -\log K_{\text{ВН}^+}$; чем больше величина $p K_{\text{ВН}^+}$, тем основание сильнее. Приведем некоторые значения:

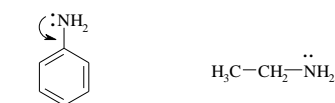
Название	формула	$p K_{\text{ВН}^+}$
Вода	HOH	-1,7
Аммиак	NH ₃	9,2
Метиламин	CH ₃ -NH ₂	10,6
Диметиламин	(CH ₃) ₂ -NH ₂	10,7
Анилин		4,6

Факторы, влияющие на силу оснований:

1. Природа атома в кислотном центре, чем меньше его электроотрицательность, тем неподеленная пара дальше от атома, тем легче присоединяется протон, тем сильнее основные свойства. Т.о. аммониевые основания сильнее оксониевых.

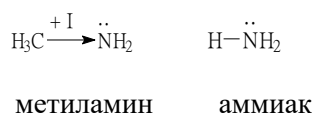
2. Поляризуемость атома в основном центре. Чем меньше объем (радиус) атома, тем он труднее поляризуется, тем сильнее основные свойства. Поэтому оксониевые основания сильнее, чем сульфониевые т.к. радиус атома кислорода меньше, чем радиус атома серы.

3. Наличие p, π - сопряжения всегда понижает силу оснований. Так в ряду аммониевых оснований анилин, в которых это сопряжение присутствует всегда слабее аммиака или алифатических аминов, например этиламина, в которых сопряжения нет:



4. Электронодонорные группы всегда усиливают основные свойства; электроноакцепторные группы всегда ослабляют основные свойства, Например, метиламин в десятки раз сильнее аммиака из-за наличия метила- электронодонора

с + I- эффектом



Понятие о кислотах и основаниях Льюиса (электронная теория кислот и оснований, 1923 г.).

Кислоты Льюиса- акцепторы электронных пар, т.е. это любые соединения со свободной орбиталью. К ним относятся катионы и нейтральные молекулы- H^+ , Na^+ , Ag^+ , BF_3 , $AlCl_3$, $AlBr_3$, BF_3 , $ZnCl_2$ Кислоты Льюиса проявляют электрофильные свойства.

Основания Льюиса- доноры электронных пар, т.е. анионы и нейтральные молекулы имеющие неподеленные электронные пары и π - электроны- H , Cl , OH , аммиак, амины, вода, спирты, эфиры, алкены, алкадиены

Основания Льюиса проявляют нуклеофильные свойства.

Лекция № 10. Оптическая активность.

Обычный свет представляет собой электромагнитные волны, движущиеся перпендикулярно направлению распространения. Эти волны отличаются положением в пространстве, длиной волны и т.д. Если такой свет пропустить через специально обработанный кристалл карбоната кальция, называемый **призмой Николя**, то из кристалла выйдут электромагнитные волны, колеблющиеся в одной плоскости (плоскости поляризации). Такой свет называют **плоскополяризованным**.

В 1811 г. Ф.Д. Араго обнаружил, что кристалл кварца изменяет положение плоскополяризованного света, как бы вращая его по и против часовой стрелки, по отношению к наблюдателю. Кроме кварца, эти свойства отмечены у кристаллов киновари, хлората натрия, сульфата цинка и др..

В 1815г. Ж.Б.Био и И.Зеебек обнаружили это же явление для скипидара и растворов сахара. Это явление получили название **оптической активности**- способности некоторых веществ в кристаллическом, жидком или растворённом виде вращать плоскополяризованный свет.

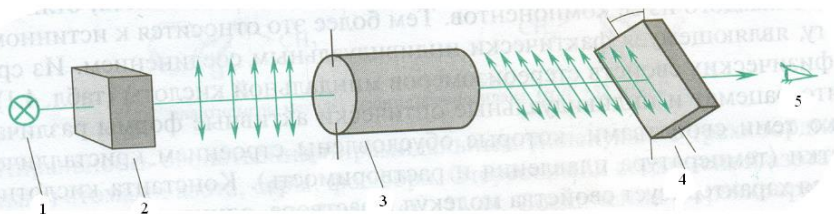
В 1874 г. Я.Х. Вант-Гофф и независимо от него Ж.А. Ле Бель предположили, что оптически активные вещества должны содержать тетраэдрический атом углерода, связанный с 4 различными заместителями, **включая водород**. Через такой атом углерода нельзя провести плоскость симметрии, поэтому его называют **асимметрическим**. Такой атом углерода выделяют в формуле звездочкой (*). Позже асимметрический атом углерода и подобные ему атомы других элементов (Si, N, P...) получили название **хирального или стереогенного центра** (от греч. *Хэри-рука*). Молекулы веществ, способных к оптической активности, образуют хотя бы одну пару стереоизомеров, относящихся друг к другу как предмет и его зеркальное отображение, несовместимое с ним (как правая и левая руки). Такие стереоизомеры называют **энантиомерами** или оптическими изомерами. Физические и химические свойства энантиомеров одинаковы, кроме направления вращения плоскополяризованного света.

Энантиомеры, вращающие плоскость вправо, по часовой стрелке (по отношению к наблюдателю), называют правовращающими; знак вращения «+». Энантиомеры, вращающие плоскость влево, против часовой стрелки (по отношению к наблюдателю), называют левовращающими, знак вращения «-». Число стереоизомеров определяется по формуле:

$$N=2^n \quad \text{где } N\text{- число стереоизомеров, } n\text{- число хиральных центров.}$$

Эквимольная, равная смесь право- и левовращающих энантиомеров называется **рацематом**. Рацемат оптически неактивен.

Для определения оптической активности используют прибор, называемый поляриметром. Он состоит из:



1- источник монохроматического света (обычно, натриевая лампа, излучающая желтый свет с $\lambda=589$ нм.),

2- призма Николя (поляризатор)

3- кювета с исследуемым веществом.

- 4- призма Николя (анализатор)
 5- наблюдатель

Свет источника проходит через поляризатор, становится плоскополяризованным. Проходя через кювету с оптически активным веществом он отклоняется на некоторый угол (α). Далее вращением анализатора на тот же угол добиваются эффекта погашения света. На практике измеряют не угол отклонения плоскости поляризации (α), а удельное вращение, измеряемое по формуле:

$$[\alpha] = \frac{\alpha \times 100}{l \times c}$$

$[\alpha]$ - удельное вращение, в градусах

α -наблюдаемый угол, в градусах

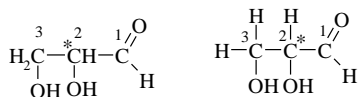
l - толщина слоя в кювете, дм

c -концентрация вещества (г/100 мл.), для чистых растворителей- плотность (г/см³)

Для изображения энантимеров используют стереохимические формулы и проекционные формулы Фишера.

Для построения проекционной формулы Фишера молекулу располагают вертикально, хиральный центр представляют в виде креста; если таких центров несколько, то у креста несколько горизонтальных перекладин. Сверху располагается старшая функциональная группа, на горизонтали Н и ОН (у аминокислот Н и NH₂). Внизу креста- остальная часть молекулы. При этом горизонтальные связи считаются направленными к наблюдателю; вертикальные связи направлены от наблюдателя (Э.Фишер, 1891 г.)

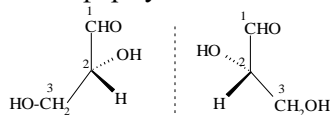
Глицериновый альдегид, глицеральдегид.



сокращенная или полная формулы

Как видно из формулы, 1-ый атом углерода содержит только 3 заместителя и он не может быть хиральным центром. У 3-го атома углерода заместителей 4, но из них 2 одинаковых, значит он тоже не может быть хиральным центром. Условию хиральности соответствует 2-ой атом углерода, его и обозначим звездочкой. Полная структурная формула приведена только для лучшего понимания, она не обязательна. Т.к. в данной молекуле 1 хиральный центр, тогда число стереоизомеров составляет: $2^1 = 2$.

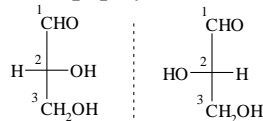
Сtereохимические формулы:



зеркало

D-(+)- глицеральдегид L-(-)- глицеральдегид

Построим проекционные формулы Фишера, пользуясь приведенными выше правилами:



зеркало

D-(+)- глицеральдегид L-(-)- глицеральдегид

$[\alpha]$ + 21° (18 %-ный р-р) - 21° (18 %-ный р-р)

Т пл. 139°С 139°С

В дальнейшем мы будем использовать, в основном, проекционные формулы Фишера.

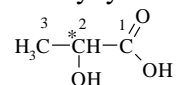
В 1906 г. американский химик М. произвольно предложил для правовращающего глицеральдегида формулу, обозначенную буквой D, а для левовращающего формулу, обозначенную буквой L.

М.Розанов предложил глицеральдегид конфигурационным стандартом для других оптически активных соединений. Если в их проекционных формулах расположение Н – ОН, то это D-форма. Если наоборот, то L- форма. Эти положения явились основой **D,L – стереохимической номенклатуры**, применяемой для оксикислот, аминокислот, углеводов и других соединений, содержащих окси- и аминогруппы.

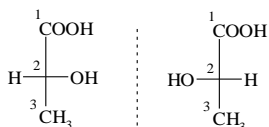
Не всегда D-(+) и L-(-), т.е. может быть D-(-) и L-(+), потому, что знак вращения зависит от температуры, концентрации и некоторых других факторов.

С помощью глицеральдегида определяют т.н. **относительную конфигурацию**. **Абсолютную конфигурацию**, т.е. истинное пространственное расположение впервые определил И. Бийо (Бийвут?) в 1951 г. с помощью рентгеноструктурного анализа.

Рассмотрим молекулу молочной кислоты:



Как видно из формулы, 1-ый атом углерода содержит только 3 заместителя и он не может быть хиральным центром. У 3-го атома углерода заместителей 4, но из них 3 одинаковых, значит он тоже не может быть хиральным центром. Условию хиральности соответствует 2-ой атом углерода, его и обозначим звездочкой. Т.к. в данной молекуле 1 хиральный центр, тогда число стереоизомеров составляет: $2^1 = 2$.



D-(-)- молочная

L-(+)- молочная

$[\alpha]$ - 2,7⁰(2,5 %-ный р-р) + 2,7⁰(2,5 %-ный р-р)

Т пл. 25⁰C 25⁰C

L-(+)- молочную кислоту еще называют **мясомолочной**, т.к. впервые ее выделили из животных мышц. Молочная кислота, образующаяся при квашении капусты, солении огурцов и т.д. представляет собой рацемат право- и левовращающих форм.

R,S-стереохимическая номенклатура.

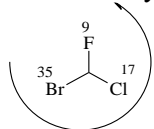
D,L – стереохимическая номенклатура имеет ограниченное применение для оксикислот, аминокислот, углеводов и некоторых других соединений. Более полной является R,S-стереохимическая номенклатура (Rectus- sinister). В ней рассматривается падение или уменьшение атомных номеров заместителей у хирального центра (правило Кана- Прелога- Ингольда, 1961 г.). Для этого рассматривают молекулу вдоль связи углерод- младший заместитель (обычно H). Простейший представитель таких соединений- бромфторхлорметан CBrFClH

Составим произвольно его стереохимическую формулу:



Тогда для наблюдателя заместители располагаются на окружности. Если атомные номера уменьшаются по часовой стрелке, то это R- стереоизомер, если против часой стрелки- то S- стереоизомер.

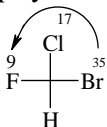
В данном случае



S- стереоизомер

Обычно R-изомер совпадает с D-, а S- изомер с L- ; и как правило R-(+), а S- (-).

Составим произвольно формулу Фишера, поместив младший заместитель- водород, внизу формулы и указав атомные номера заместителей:



Тогда для наблюдателя заместители располагаются на окружности. Если атомные номера уменьшаются по часовой стрелке, то это R- стереоизомер, если против часой стрелки- то S- стереоизомер, как в данном случае.

Обычно R-изомер совпадает с D-, а S- изомер с L- ; и как правило R-(+), а S- (-).

Часть 2. Углеводороды.

Лекция № 11. Алканы.

Общая характеристика.

Алканы, предельные или насыщенные углеводороды или парафины-углеводороды, содержащие атомы углерода, соединенные простой, σ -связью. Атомы углерода в алканах находятся в sp^3 -гибридном состоянии.

Общая формула C_nH_{2n+2} ;

Гомологический ряд алканов:

Алканы	
Формула	Название
CH_4	Метан
C_2H_6	Этан
C_3H_8	Пропан
C_4H_{10}	Бутан
C_5H_{12}	Пентан
C_6H_{14}	Гексан
C_7H_{16}	Гептан
C_8H_{18}	Октан
C_9H_{20}	Нонан
$C_{10}H_{22}$	Декан
$C_{11}H_{24}$	Ундекан
$C_{12}H_{26}$	Додекан
$C_{13}H_{28}$	Тридекан
$C_{14}H_{30}$	Тетрадекан
$C_{15}H_{32}$	Пентадекан
$C_{16}H_{34}$	Гексадекан (цетан)
$C_{20}H_{42}$	Эйкозан
$C_{30}H_{62}$	Триаконтан
$C_{100}H_{202}$	Гектан

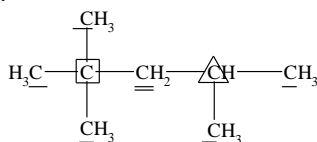
Гомологи- соединения, имеющие сходные химические свойства, но различающиеся по составу на группу CH_2 - называемую гомологической разностью. Последовательность гомологов называют гомологическим рядом. Различают ряды алканов, алкенов, аренов и т.д.

В алканах и их производных различают первичные, вторичные, третичные и четвертичные атомы углерода.

Первичные (подчеркиваются одной черточкой) атомы углерода связаны с одним соседним атомом углерода,

вторичные (подчеркиваются двумя черточками)- с двумя соседними атомами углерода, третичные (взяты в треугольник)- с тремя соседними атомами углерода, четвертичные (взяты в квадрат)- с четырьмя соседними атомами углерода.

Например:



Органические радикалы.

Органические радикалы- остатки углеводородов, из которых удалены 1 (реже 2 или 3) атом водорода. Если удален один атом водорода, радикал одновалентен и обозначается как R-; окончание «ил». Если удалены два атома водорода, радикал двухвалентен и обозначается как -R- или R= ; окончание «илен» или «илиден».

важнейшие одновалентные радикалы алканов, алкилы

формула	название
CH_3-	метил
C_2H_5- или CH_3-CH_2-	этил
C_3H_7- $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	н-пропил
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	изопропил
C_4H_9- $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	н-бутил
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	втор-бутил
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	изобутил
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	трет-бутил
$\text{C}_5\text{H}_{11}-$ $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	н-пентил, н-амил
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	втор-пентил, втор-амил
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	изопентил, изоамил
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	втор-изоамил
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	трет-пентил, трет-амил
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	неопентил
$\text{C}_6\text{H}_{13}-$	гексил
$\text{C}_7\text{H}_{15}-$	гептил
$\text{C}_8\text{H}_{17}-$	октил
$\text{C}_9\text{H}_{19}-$	нонил
$\text{C}_{10}\text{H}_{21}-$	децил

двухвалентные радикалы:

$-\text{CH}_2-$ или $\text{CH}_2=$ метилен

$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ этилен

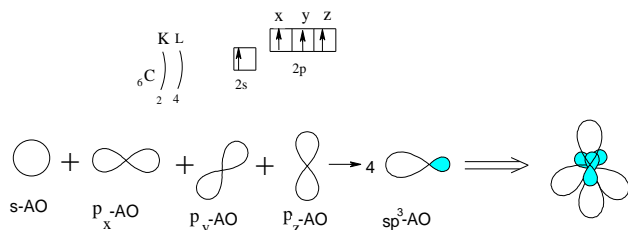
$\text{CH}_3-\text{CH}=$ этилиден

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

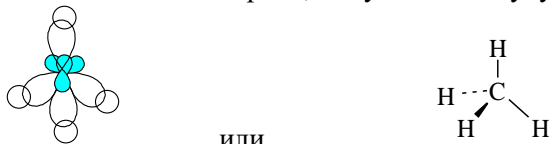
трехвалентные радикалы: $-\text{CH}=\text{}$ или $\text{HC}\equiv$ метин, метилидин

Электронное строение метана.

Формула- CH_4 . Атом углерода находится в sp^3 - гибридном состоянии. Концепция гибридизации была предложена в 30^х годах XX в. Л.Полингом и Слейтером для объяснения равноценности связей. Согласно этой концепции, происходит смешивание различных по форме и энергии атомных орбиталей (АО) с образованием такого же количества одинаковых по форме и энергии гибридных АО. Обозначение sp^3 означает, что смешиваются одна s-АО и три p-АО с образованием четырех sp^3 -АО. Гибридные АО располагаются так, чтобы концы орбиталей были максимально удалены друг от друга, в данном случае к вершинам условного тетраэдра. Угол между sp^3 -АО составляет $109^{\circ}28'$ или $109,5^{\circ}$.



В гомологах метана этот угол увеличивается до 111-113°.
Добавив 4 атома водорода, получим молекулу метана:



Длина связи C-C равна 0,154 нм., связи C-H = 0,110 нм

Средняя энергия связи C-C равна 360 Кдж/моль

Средняя энергия связи C-H равна 414 Кдж/моль, она различается в зависимости от типа атома углерода:

- C(первичный) –H 417 Кдж/моль

- C(вторичный) –H 396 Кдж/моль

- C(третичный) –H 376 Кдж/моль

Номенклатура алканов.

1.Заместительная оменклатура ИЮПАК.

1.Выбирают самую длинную цепь, обозначают боковые заместители.

2.Нумерацию цепи начинают с того конца, к которому ближе заместители или так, чтобы заместитель или заместители имели меньший номер или сумму номеров.

3.В названии сначала перечисляют заместители в алфавитном порядке, затем название алкана, содержащего столько же атомов водорода, сколько их в цепи.

4.При наличии нескольких одинаковых заместителей используют умножающие приставки:

2 – «ди»

3 – «три»

4 – «тетра»

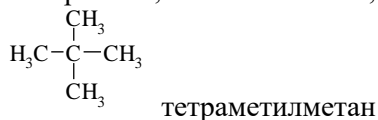
5 – «пента» и т. д.

5.Положение заместителей указывается цифрами (локантами).

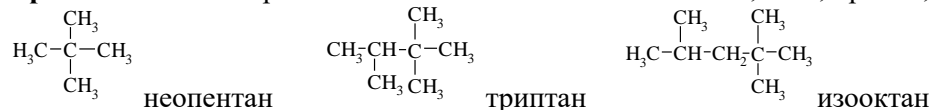
Например:

<p>2-метилбутан</p>	<p>2,2,4- триметилпентан</p>	<p>3,5,6-триметил-4-этилнонан</p>
---------------------	------------------------------	-----------------------------------

2.Радикало-функциональная ИЮПАК или рациональная используется реже, алканы считаются производными более простых, таких как метан, этан, например:



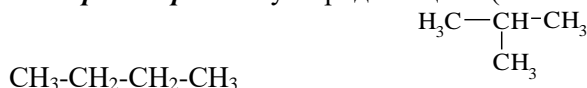
Тривиальная- исторически сложившиеся названия: метан, этан, пропан, бутан...

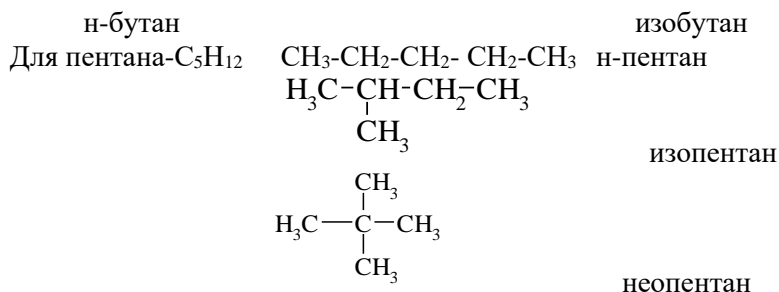


Тривиальные названия не связаны со строением молекул.

Изомерия алканов.

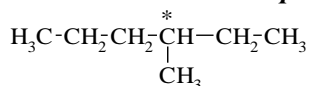
1. **Изомерия строения** углеродной цепи (скелета), начиная с бутана- C₄H₁₀.





гексан – 5 изомеров
 гептан – 9 изомеров
 октан – 18 изомеров
 нонан – 35 изомеров
 декан – 75 изомеров
 пентадекан – 4347 изомеров

2. Оптическая изомерия. Простейший алкан, способный к оптической активности 3-метилгексан:



Еще более простейшим можно считать дейтеротритиоэтан- $CH_3 - CHDT$, полученный для исследования биохимических реакций.

Сtereoхимия алканов.

Сtereoхимия- раздел химии, изучающий пространственное строение веществ, поскольку с ним связаны физические, химические и биологические свойства. Основы ее были заложены в **1874 г. Я. Вант-Гоффом** и независимо от него Ле Белем, предложившими тетраэдрическую модель атома углерода.

Как известно, химическое строение отображается структурными формулами. Они показывают порядок соединения атомов, но не их пространственное расположение, потому что атом углерода в метане и других алканах тетраэдрический, неплоский (sp^3 -гибридизация). Пространственное расположение показывается стереохимическими формулами или конфигурациями.

Конфигурация - определенное пространственное расположение атомов в молекуле.

Для построения стереохимической формулы, например метана, часть связей располагается в плоскости чертежа (листа, доски ...), их изображают просто черточками; тогда две другие связи оказываются вне плоскости: одну из них направленную к наблюдателю (перед плоскостью) изображают сплошным клином, другую (за плоскостью) пунктирным клином или просто пунктиром. Например, для метана:

молекулярная формула



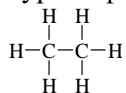
Структурная формула Сtereoхимическая формула метана



Следующий гомолог метана- этан: молекулярная формула



Структурная формула

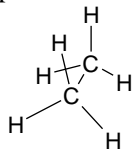


Для этана возможны следующие виды стереохимических формул:



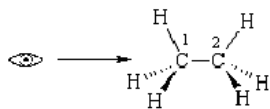
Молекулы не статичны, в них связи удлиняются, укорачиваются, изгибаются. Происходит это вследствие взаимного влияния близлежащих атомов, ковалентно друг с другом не связанных. Возникающее взаимодействие приводит к повышению энергии молекулы, называется оно **Питцеровским** или **торсионным** напряжением (от слова «торсион»- фр. скручивание). Стремление атомов отдалиться друг от друга приводит к вращению вокруг простой связи C-C на некоторый угол, называемый **торсионным** (обозначается ϕ). Образуются разновидности молекул, называемые

конформациями. Конформация- определенное пространственное расположение атомов в молекуле, вызванное вращением вокруг одной или нескольких простых связей С-С. Конформаций всегда 6 т.к. торсионный угол отсчитывается через каждые 60° градусов ($360^{\circ}: 60^{\circ}= 6$). Конформации изображают с помощью перспективных формул («лесопильные кóзлы») и проекционных формул Ньюмена.

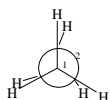


перспективная формула этана («лесопильные кóзлы»)

Для построения формул Ньюмена молекулу рассматривают вдоль торца одной из связей С-С (например, в этане).



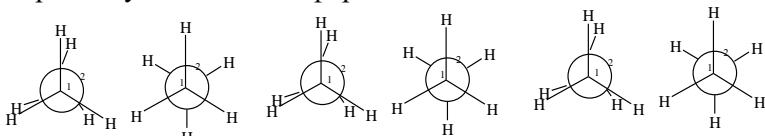
Передний, «видимый» атом углерода изображают в виде точки, при этом оставшиеся три связи расположены на окружности и угол между ними 120° . Задний, «невидимый» атом углерода изображают в виде окружности, его оставшиеся три связи также расположены на окружности и угол между ними 120° .



Подобная конформация, называется «заслоненная» и $\varphi=0$, потому что соседние связи располагаются на одной линии. Далее, сохраняя «видимый» атом углерода неподвижным, «невидимый» вращают по часовой стрелке на 60° , получая новую конформацию:



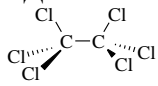
Подобная конформация, называется «заторможенная» и $\varphi=60$. Дальнейшее вращение приводит к повторению указанных конформаций.



Т.о. у этана 6 конформаций, из них 3 заслоненные и 3 скошенные. Более выгодной (с меньшей внутренней энергией) будет скошенная конформация, т.к. в ней атомы водорода максимально удалены друг от друга. Разность энергий конформаций этана около 12-13 КДж/моль, она называется **энергетическим барьером (активационным барьером)**.

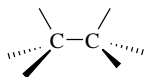
Энергетический барьер для этана очень мал, поэтому конформации непрерывно переходят друг в друга со скоростью **миллиарды** оборотов в секунду. Только при температуре, близкой к абсолютному нулю конформации можно разделить.

В гексахлорэтане размеры атомов хлора больше, следовательно, больше энергетический барьер- 45 КДж/моль и скорость вращения- **миллионы** оборотов в секунду.

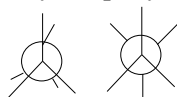


гексахлорэтан

Любой алкан или его производное будет иметь стереохимическую формулу вида

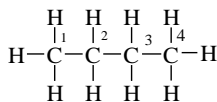


И 6 конформаций двух чередующихся видов-

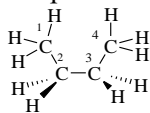


Бутан, молекулярная формула C_4H_{10}

Структурная формула (полная)

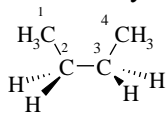


Стереохимическая формула, для ее построения возьмем центральную связь C-2–C-3

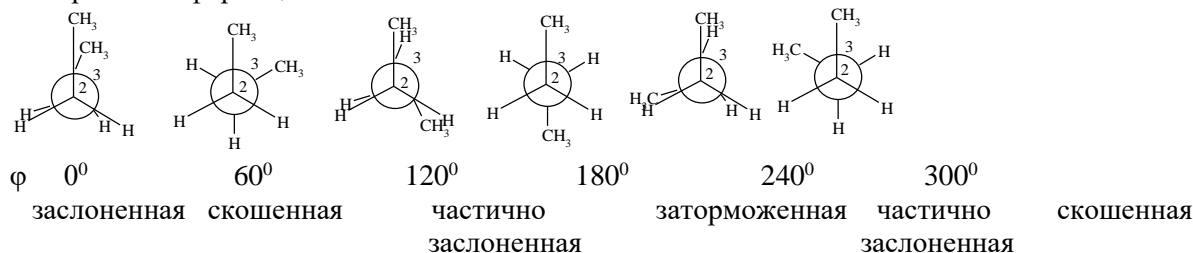


Для удобства 1-й и 4-й заместители представим как CH₃

Тогда получим



Построим конформации



син- гаи- анти-

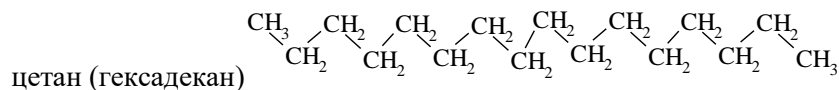
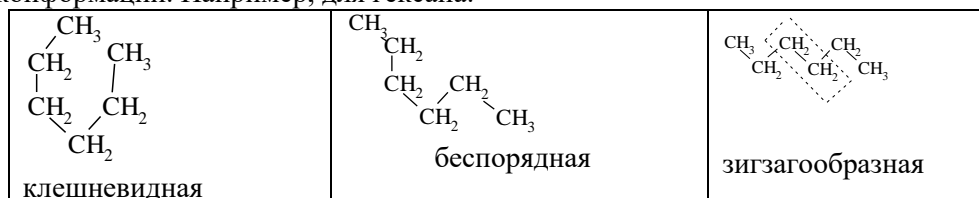
Наиболее выгодной т.е. с минимальной энергией будет заторможенная (**анти-бутановая**) конформация, в которой метильные группы максимально отдалены друг от друга

Вид сбоку:



син-бутановая конформация *анти*-бутановая конформация(зигзаг)

Длинноцепочечные молекулы образуют несколько конформаций, наиболее предпочтительной является линейная, зигзагообразная конфигурация, в которой каждый участок цепи находится в анти-бутановой конформации. Например, для гексана:



цетан (гексадекан)

Способы получения алканов.

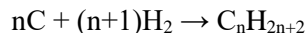
1. Из природного сырья.

- Перегонка (ректификация) нефти. Состав нефтей различается в зависимости от месторождения, однако все нефти при простой перегонке обычно разделяются на следующие фракции: газовая фракция, бензин, реактивное топливо, керосин, дизельное топливо, парафин, нефтяной гудрон. Эти фракции используют как смеси углеводородов, не выделяя отдельные соединения.

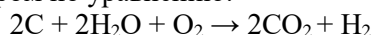
- Попутный нефтяной газ состоит, в основном, из пропана и бутана. Используется в синтезе без разделения как топливо под названием СУГ.

- Природный газ, более 90% метана, используется в синтезе без разделения и как топливо под названием СПГ.

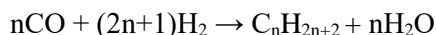
- Гидрирование бурого угля в присутствии катализаторов (оксиды и сульфиды молибдена, вольфрама, никеля) при 450-470°C и давлениях до 300 атм. (30 МПа) (*способ Бергюса, 1913 г*). Уголь и катализатор растирают в порошок и в суспензированном виде гидрируют, пропуская водород через суспензию. Получающиеся смеси алканов и циклоалканов используют в качестве моторного топлива.



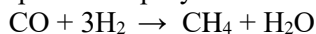
Волород, используемый в данном методе, получали на месте газификацией угля кислородом и водяным паром по уравнению:



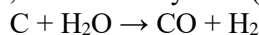
2. Синтез Фишера-Троппа (1926 г.), пропускание синтез-газа над железо-кобальтовым катализатором при 200⁰С, образуется смесь алканов, называемая **синтин**ом. Синтин используют как синтетическое горючее.



В простейшем варианте образуется метан:

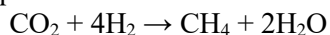


Синтез- газ получают из угля или природного газа т.е. способ подходящий для стран бедных нефтью, но богатых углём (Германия) и природным газом (ЮАР):

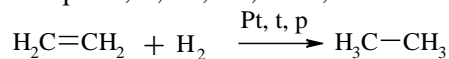


В германском варианте перегретый пар продували сквозь слой раскаленного каменного угля. Синтетическое горючее, полученное из синтез-газа, в несколько раз дороже топлива, полученного из нефти; но учитывая запасы угля можно считать его перспективным топливом.

3. Способ Сабатье-Сандерана, гидрирование углекислого газа, способ получения метана, реакция экзотермична:

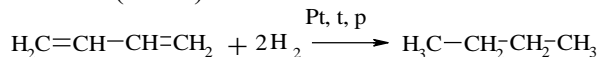


4. Гидрирование (восстановление) непредельных углеводородов-алкенов, алкадиенов, алкинов; катализатор- Ni, Pt, Pd, Rh, Ru..., 100-150⁰С, давление:



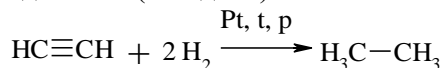
этилен (алкен)

этан



дивинил (алкадиен)

н-бутан



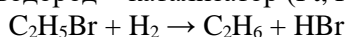
ацетилен (алкин)

этан

5. Восстановление алкилгалогенидов (моногоалогеноалканов).

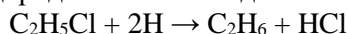
Восстановители:

а) водород + катализатор (Pt, Pd, Ni, нагревание, давление.



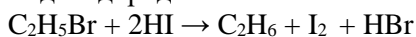
бромэтан

б) водород «в момент выделения», образуется в смесях: Zn + HCl, Na + C₂H₅OH...



хлорэтан

в) иодоводородная кислота

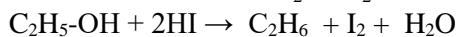
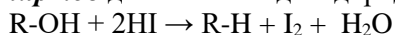


Недостаток метода- большой расход дорогой HI

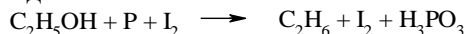
г) гидриды металлов LiAlH₄ – алюмогидрид лития, LiBH(C₂H₅)₃ триэтилборогидрид лития и др.

6. Восстановление кислородсодержащих соединений:

а) спиртов действием иодоводородной кислоты:

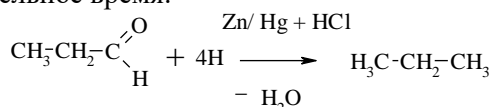


Недостаток метода- большой расход дорогой HI, поэтому используют смесь красного фосфора с иодом:



б) оксосоединений- альдегидов и кетонов, оксо- группа превращается в метиленовую, известны 2 разновидности:

б1) способ Клемменсена, действие системы амальгама цинка + кислота, обычно соляная, кипячение продолжительное время:



пропаналь

Химические свойства.

Алканы в химическом отношении инертны, малореакционноспособны. Одно из названий алканов-**парафины** от лат. *parum affinis*- мало средства.

Для алканов характерен гомолитический тип разрыва связи, следовательно, реакции радикального замещения и также реакции окисления.

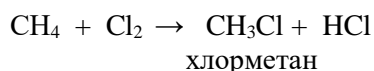
Хотя энергия разрыва связи C-C равна 360 Кдж/моль (средняя величина), а связи C-H -414 Кдж/моль

(усреднённое значение), разрывается более доступная связь C-H.

I. Реакции замещения

1. Галогенирование (реакция металенсии), замещение одного или нескольких атомов водорода на хлор или бром. Реакции со фтором протекают со взрывом, продукты- углерод, фтороводород и тетрафторметан., иод с алканами не реагирует.

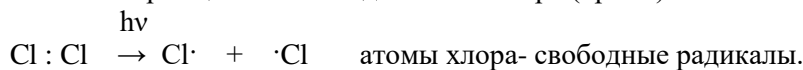
Реакция протекает по цепному свободнорадикальному механизму.



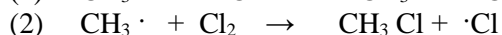
Дальнейшее замещение приведёт к образованию дихлорметана, трихлорметана и тетрахлорметана. В дальнейшем рассматриваем только моногалогенирование.

Механизм цепной радикальной реакции (S_R):

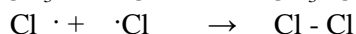
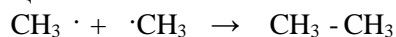
а) Инициирование, при освещении фиолетовым или ультрафиолетовым светом молекула хлора (брома) гомолитически расщепляется на два атома хлора (брома):



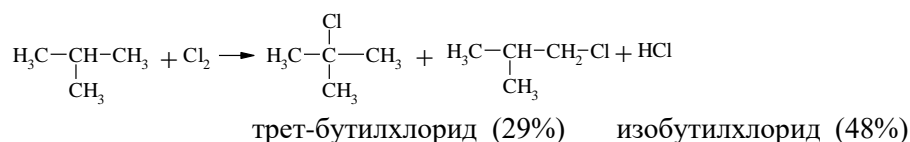
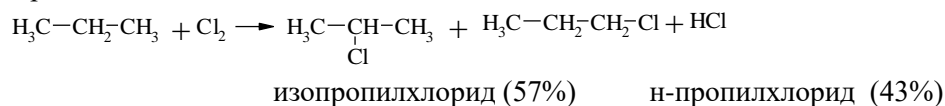
б) Рост цепи



в) Обрыв цепи

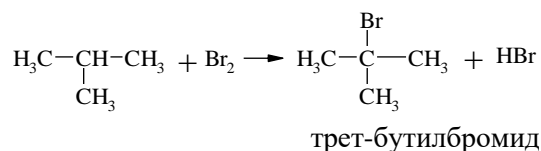
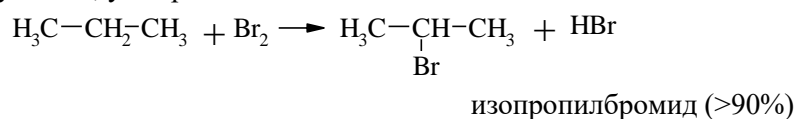


При взаимодействии хлора с алканами образуется смесь первичных, вторичных и третичных галогенопроизводных:



Для хлора относительные скорости замещения у первичного, вторичного и третичного атомов углерода при 200⁰С составляют 1:3,9:5,1

Бром в этих же условиях замещает атом водорода преимущественно у третичного атома углерода, а в его отсутствие, у вторичного:

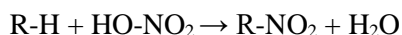


Для брома отношение скоростей замещения при 200⁰С составляет 1: 32: 1600

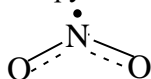
Такая избирательность в направлении реакции называется **региоселективностью**.

2. Реакция нитрования, замещение водорода на нитро-группу (NO₂-). При обычных условиях алканы с концентрированной HNO₃ не реагируют, а при нагревании окисляются, поэтому основные продукты не нитроалканы, а кислородсодержащие продукты- спирты, оксосоединения, карбоновые

кислоты. Используют разбавленную (10-20%) HNO_3 или N_2O_4 при нагревании (точнее $\cdot\text{NO}_2$). Общая схема:

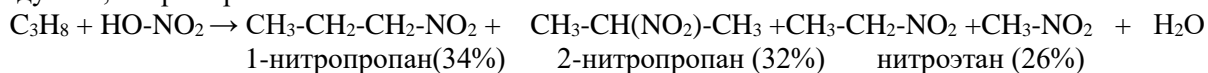


Нитрующим агентом является оксид азота (IV), являющийся свободным радикалом:



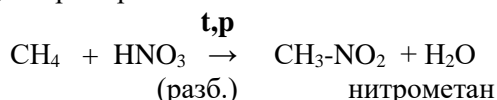
Известны 2 способа:

а) парофазное нитрование (способ Хасса) протекает при $300^0\text{-}500^0\text{C}$, действие разбавленной азотной кислоты или оксида азота (IV), сопровождается крекингом и окислением, образуется смесь продуктов, например:



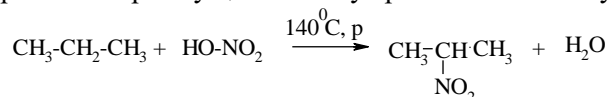
нитрометан (8%)

Кроме того, образуются спирты, кетоны, карбоновые кислоты. На практике так нитруют низшие алканы, например:



В промышленности для получения нитрометана, используемого как растворитель, метан нитруют тетраоксидом диазота- N_2O_4 при 400^0C (точнее $\cdot\text{NO}_2$).

б) жидкофазное нитрование, **реакция Коновалова** (1888 г.) - действие разбавленной азотной кислоты при температуре менее 140^0C и под давлением. Скорость реакции и выходы невелики, замещение протекает преимущественно у третичного атома углерода (региоселективность):

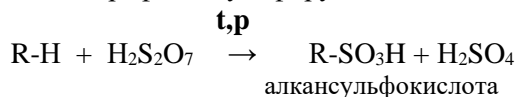


2-нитропропан

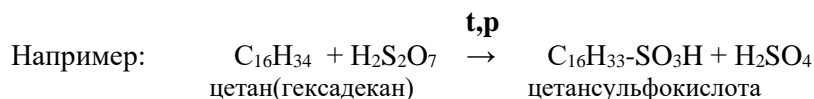
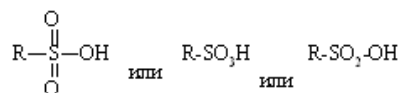
3. Сульфирование, образуются алкансульфонокислоты (алкансульфоновые кислоты) и их производные.

а) Алканы с конц. серной кислотой при н.у. не реагируют, а при нагревании происходит одновременно окисление и сульфирование. Для сульфирования используется олеум, действующий агент- серный ангидрид SO_3 ,

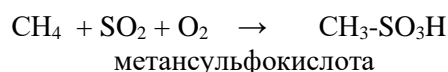
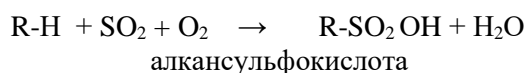
Высшие алканы, парафины сульфируются действием олеума с образованием сульфонокислот:



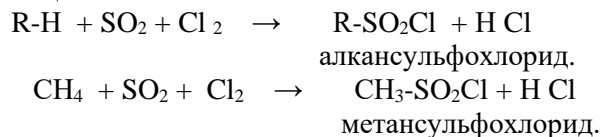
алкансульфонокислоты изображают несколькими способами:



б) Сульфоокисление, взаимодействие алканов со смесью сернистого газа и кислорода при освещении:

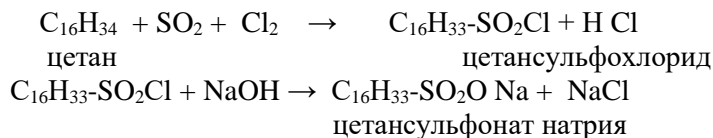


в) Сульфохлорирование (**реакция Ридда**), взаимодействие алканов со смесью сернистого газа и хлора при освещении:



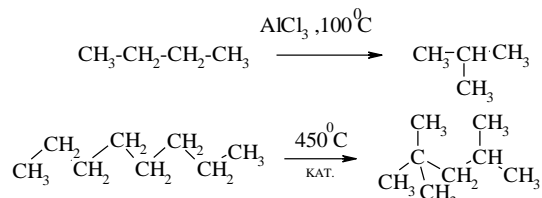
Реакция протекает по механизму цепной радикальной реакции (S_R), аналогично реакции галогенирования.

Сульфокислоты и сульфохлориды высших карбоновых кислот (содержащих 10 и более атомов углерода) превращают в соли сульфокислот (*мерзольаты*), которые обладают поверхностно-активным действием и используются как синтетические моющие средства (СМС) или детергенты (с 1930 г.).

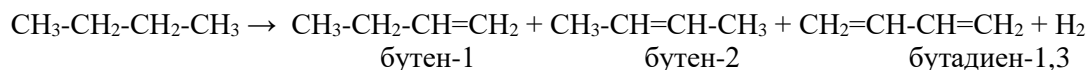
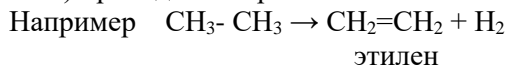


II. Поведение алканов при нагревании.

1. Изомеризация линейных алканов в разветвленные при умеренном нагревании в присутствии катализаторов:

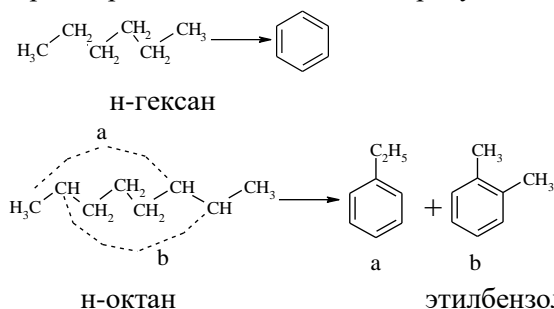


2. Реакции дегидрирования, нагревание алканов при 150- 200⁰С в присутствии катализаторов (Ni, Pd, Pt...) приводит к образованию алкенов или алкадиенов (для цепи из 4-х и более атомов углерода):



Если в качестве катализатора используются Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , ZnO ; температура $\approx 500^\circ\text{C}$.

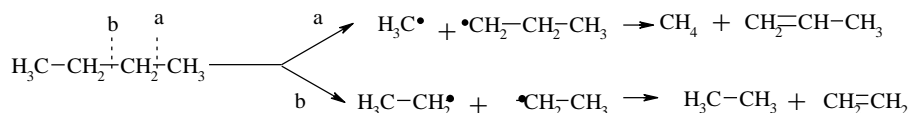
3. Циклизация – ароматизация (дегидроциклизация) алканов, содержащих 6 и более атомов углерода в цеп при нагревании их до 300⁰С, в присутствии платины или 500⁰С в присутствии Cr_2O_3 .



4. Крекинг- расщепление молекул алканов на более короткие фрагменты.

Различают термический (500-700⁰С) и каталитический крекинг (450-500⁰С), катализаторы-алюмосиликаты. Если в качестве катализатора используется платина, процесс называют **платформингом**.

Например из бутана образуется смесь:

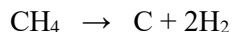


a) метан + пропилен

b) этан + этилен

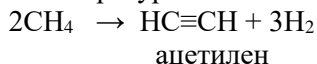
Из гексана образуются следующие смеси- (пропан + пропен), (бутан + этилен), (бутен-1 + этан), (метан + пентен-1).

5. При температуре более 1000⁰С алканы разлагаются на углерод (сажу) и водород



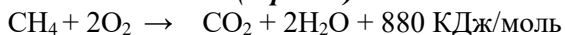
В промышленности так получают сажу или технический углерод, применяемый как краситель, наполнитель для полимеров и т.д.

При более высокой температуре из метана можно получить ацетилен (1500⁰С) и этилен.(1200⁰С):



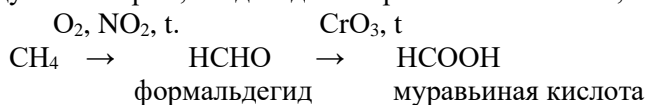
III. Реакции окисления.

1. Полное окисление (горение):



При сгорании любых алканов выделяется теплота. Подобное происходит при сжигании природного газа (в основном метан) попутного газа (в основном низшие алканы) а также топлив - бензина, керосина, солярки и мазута.

2. **Неполное окисление**, в присутствии катализаторов, образуются кислородсодержащие продукты- спирты, альдегиды и карбоновые кислоты, например:



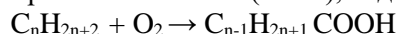
Например, при окислении н-бутана в присутствии ацетата марганца при 100- 150⁰С получают уксусную кислоту (**синтез Эммануэля**):



В США большая часть уксусной кислоты производится по этому способу.

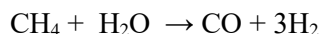
В промышленности используют пиролиз смеси низших алканов присутствии ацетатов кобальта и марганца при 200⁰С и 40 атм.

Жидкофазное окисление смеси парафинов (C₁₀- C₂₀) кислородом воздуха получают смесь высших жирных карбоновых кислот (ВЖК), содержащих 10 и более атомов углерода в цепи.



Меняя условия реакции, из смеси парафинов можно получить смесь высших спиртов, применяемых в производстве ПАВ.

4. **Конверсия метана**, образуется синтез-газ или водяной газ. Различают каталитическую (200⁰С, 2 атм., кат. никель или железо- оксидный катализаторы с добавками) или некаталитическую (1200⁰С, 30 атм.). Используется в синтезе метанола или смеси спиртов. Полученный водород можно использовать как топливо.



Кроме метана, в конверсии используют пропан- бутановую фракцию нефти.

Применение.

Метан- рудничный или болотный газ входит в состав нефти и природного газа. Продуцируется археями- метаногенами в анаэробных условиях, в том числе в желудках жвачных животных. Используется как топливо виде СПГ. В больших объёмах в химической промышленности идёт на производство водорода, ацетилена и др.

Этан, пропан, бутан входят в состав попутного нефтяного газа. В сжиженном состоянии пропан и бутан составляют СУГ, применяемый как моторное топливо. Этан, пропан, бутан дегидрируют до алкенов- мономеров синтезе полимеров, имеющих важнейшее значение в современном хозяйстве. Жидкие алканы пентан, гексан и др. используют в больших количествах как моторное топливо в виде смесей под названиями- бензин, керосин, дизтопливо, мазут. Они также используются как растворители, а также в синтезе аренов, спиртов, карбоновых кислот.

Твёрдые алканы используются в медицине для наружного применения в виде парафина, вазелина; в технике применяются как смазочные масла.

Лекция № 12. Циклоалканы, цикланы.

Алициклические углеводороды, циклопарафины;

циклопентан и циклогексан и их производные называются *нафтенами*.)

Это циклические углеводороды, имеющие цепь с одинарными связями.

Общая формула C_nH_{2n} или $(CH_2)_n$

Классификация циклоалканов:

- малые



-обычные, нормальные C_5-C_7

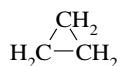
-средние



-большие, макроциклы C_{12} и более

Основные представители:

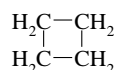
Малые циклы:



или



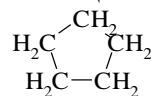
- циклопропан



- циклобутан

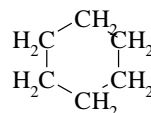
или

Обычные циклы:



- циклопентан

или

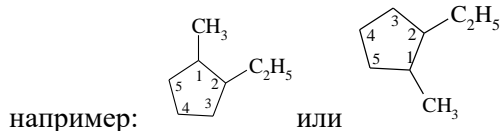


- циклогексан.

или

Номенклатура циклоалканов:

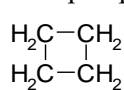
Родоначальной структурой по ИЮПАК считается цикл. К названию алкана, содержащего столько же атомов углерода, сколько их в цикле, добавляется приставка «цикло». При наличии заместителей, они указываются в приставке в алфавитном порядке и с указанием локантов. При наличии одинаковых заместителей цикл нумеруют так, чтобы сумма локантов была наименьшей. При наличии различных заместителей нумерацию определяет старший из них.



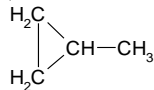
1-метил-2-этилциклопентан

Изомерия циклоалканов:

1. Изомерия размера цикла:

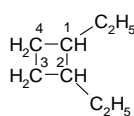


циклобутан

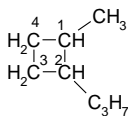


метилциклопропан

2. По составу боковых заместителей:

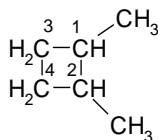


1,2-дизтилциклобутан

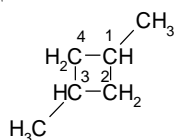


1-метил-2-пропилциклобутан

3. По положению заместителей в цикле:

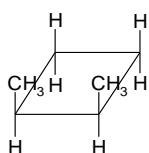


1,2-диметилциклобутан

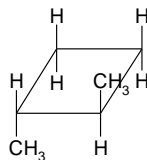


1,3-диметилциклобутан

4. Геометрическая, *цис- транс-* изомерия, обусловлена невозможностью вращения вокруг простой связи в цикле:



цис-1,2-диметилциклобутан

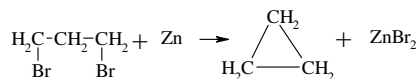


транс-1,2-диметилциклобутан

Способы получения.

I, Общие способы

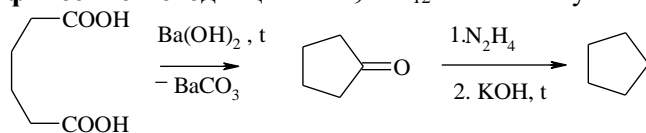
1. Внутримолекулярная реакция Вюрца, взаимодействие дигалогенопроизводных с металлами- Na (способ Фрейнда), Zn (способ Густавсона), амальгама Li, Mg, NaI, (C₆H₅)₃P (трифенилфосфин):



1,3-дибромпропан циклопропан

2. Нагревание дикарбоновых кислот с гидроксидом кальция или бария, образуются циклические кетоны, которые восстанавливают методом Кижнера или Клемменсена. Хорошие выходы (80%) достигаются для 5- и 6-членных циклов; для 6- и 7-членных циклов выход около 20%,

II. Специфические методы циклы C₉ – C₁₂ нельзя получить вообще:



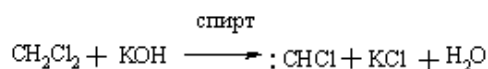
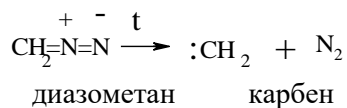
адипиновая кислота

циклопентанон

циклопентан

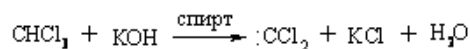
По такой же схеме из пимелиновой кислоты можно получить циклогексан.

1. Циклопропан и его производные получают взаимодействием алкенов с карбенами, моно- и дигалогенокарбенами, образующимися при действии сильных оснований на ди- и трихлорметаны или при разложении диазометана или кетена:



метиленхлорид

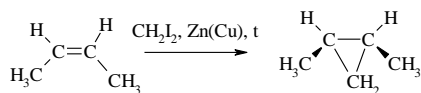
монохлоркарбен



хлороформ

дихлоркарбен

Карбен и его галогенопроизводные относят к «секстетным частицам» (6 электронов); такие частицы очень активны.



цис-бутен-2

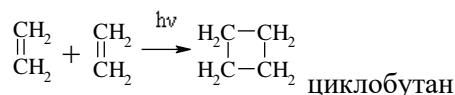
цис-1,2-диметилциклопропан

В последнее время вместо медь-цинкового сплава используют диэтилцинк и другие диалкилцинки.

Приведённые реакции относятся к типу **[2+1] циклоприсоединения** или **хелетронным реакциям**.

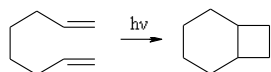
2. Циклобутан и его производные получают **фотохимической циклодимеризацией алкенов**.

Согласно правилам сохранения орбитальной симметрии Вудворда-Гофмана для алкенов эта реакция, как согласованный процесс запрещена по симметрии для термически инициированных процессов, но разрешена для фотохимической циклодимеризации:



Для самих алкенов значение фотохимической циклодимеризации невелико, так как образуется смесь продуктов цис – и транс-присоединения с низким выходом.

Хорошие выходы получаются при внутримолекулярном синтезе циклобутанового цикла:



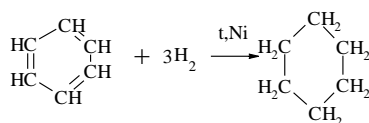
октадиен-1,7

бицикло[4,2,0]октан

Приведённые реакции относятся к типу **[2+2] циклоприсоединения**.

3. Циклогексан и его производные образуются:

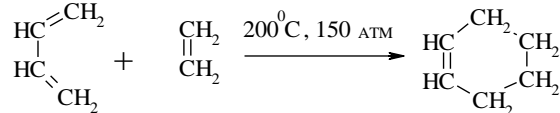
а) При каталитическом гидрировании бензола и его производных



бензол

циклогексан

б) **Диеновый синтез (реакция Дильса-Альдера)**. Это реакция между диеном, содержащим две сопряженные двойные связи и диенофилом- алкеном или алкином.



бутадиен-1,3

этилен

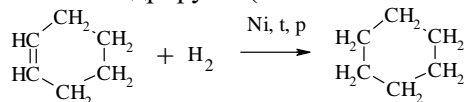
циклогексен

(диен)

(диенофил)

Данная реакция имеет очень малый выход. Для повышения реакционной способности диенофила и выхода продукта реакции, он должен рядом с двойной связью содержать электроноакцепторную группу – CHO, -NO₂, -CN, -галоген и др., а также соряжённый фрагмент.

Циклогексен гидрируют (восстанавливают в циклогексан)



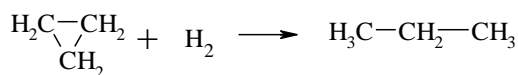
Приведённые реакции относятся к типу **[4+2] циклоприсоединения**.

Физические свойства.

Циклопропан – газ(н.у.), остальные циклоалканы- жидкости (C₄ — C₁₁) и твердые вещества с характерным запахом. Циклоалканы в воде практически не растворяются. Плотность жидких циклоалканов меньше 1 г/см³

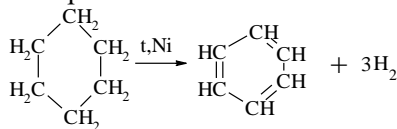
Химические свойства.

1. **Гидрирование** малых циклов протекает, как присоединение с разрывом цикла, а циклогексан при тех же условиях дегидрируется.



циклопропан

пропан

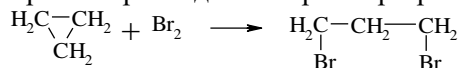


циклогексан

бензол

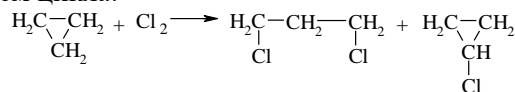
2. Галогенирование:

- циклопропан присоединяет бром с разрывом цикла:



1,3-дибромпропан

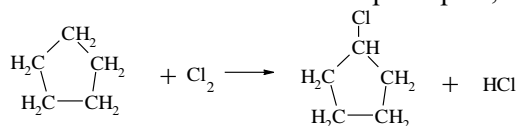
Для хлора характерны как реакции присоединения с разрывом цикла, так и замещение водорода с сохранением цикла:



1,3-дихлорпропан хлорциклопропан

- для циклобутана характерны как реакции присоединения с разрывом цикла, так и реакции замещения подобно алканам.

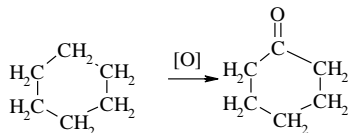
- для циклопентана и его гомологов характерны, в основном, реакции замещения, подобно алканам:



циклопентан

хлорциклопентан

3. Циклы вступают в реакции горения и реакции окисления с разрывом цикла. Например, циклогексан окисляют кислородом воздуха при 1800С и давлении 18 атм. в присутствии катализатора в циклогексанон:



Циклогексанон является исходным соединением в синтезе полиамида- *капрона*.

Также образуются циклогексанол и адипиновая кислота, исходное соединение в синтезе другого полиамида *найлона*.

Стереохимия циклоалканов .

Малые циклы по химическим свойствам отличаются от обычных. Для объяснения этого различия А. фон Байер в 1885 году предложил теорию, согласно которой « чем больше отклонение угла в цикле от нормального тетраэдрического (109,5°), тем цикл менее устойчив ». Повышение энергии молекулы, вызванное этим отклонением названо *угловым* или *байеровским напряжением*.

Действительно, угол в циклопропане равен 60°, а в циклобутане- 90°, и эти малые циклы вступают, в основном, в реакции присоединения с разрывом цикла. В них угловое напряжение максимально. Недостаток теории Байера в том, что он считал циклы плоскими. На самом деле плоским является только циклопропан, циклобутан условно плоский. По теории Байера самым устойчивым циклом является циклопентан, т.к. угол в нём =108°, что близко к тетраэдрическому.

Современный подход к устойчивости циклов основан на термодинамическом подходе, на расчёте теплот образования или теплот сгорания в расчёте на 1 группу CH₂.

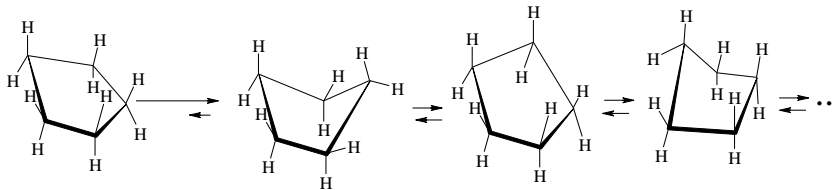
Теплоты сгорания гомологов метана отличаются на ≈ 658 КДж/моль на 1 группу -CH₂-, тогда для циклоалканов формулы (CH₂)_n они составят величину равную 658 · n.

Если теплоты сгорания циклоалканов (они приведены в справочниках) разделить на n, то получатся следующие цифры:

n	теплоты сгорания на одну CH ₂ -группу, КДж/моль
3	697
4	686
5	661
6	658
7	661
8	663

Из приведённых данных видно, что напряжение отсутствует в цикле с $n = 6$ т.е. циклогексане.

В циклопентане угол равен 108° , угловое напряжение равно нулю, но есть заслонение всех соседних связей, что вызывает сильное торсионное напряжение. Для уменьшения торсионного напряжения циклопентан становится неплоским, один из атомов углерода выходит из плоскости, образуется конформация, называемая **«конверт»**. Причём из плоскости выходят все атомы углерода поочередно («бегущая волна»):



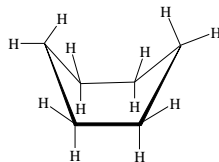
конверт

(связи, направленные к наблюдателю, выделены жирным).

По теории А.фон Байера в циклогексане угол равен 120° , на самом деле циклогексан неплоский, углы в нем нормальные, тетраэдрические ($109,5^\circ$). Циклогексан образует 4 неплоских конформаций (в порядке возрастания энергии)- «кресло», «твист», «ванна», «полукресло». Рассмотрим основные конформации в порядке уменьшения энергии.

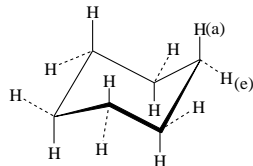
Угловое напряжение в них минимальное т.к. углы в цикле равны $109,5^\circ$, конформации отличаются величиной торсионного напряжения.

«ванна» или **«лодка»**

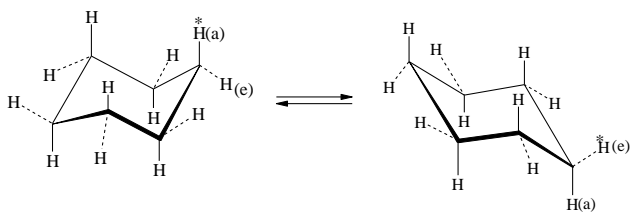


В этой конформации мы наблюдаем заслонение всех попарных связей, а это повышает торсионное напряжение т.е. энергию молекулы.

«кресло»

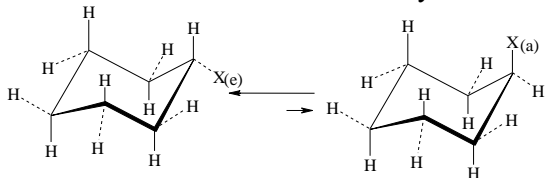


6 связей С-Н расположены параллельно оси симметрии и направлены попеременно вверх и вниз, их называют аксиальными, они выделены сплошной линией. Другие 6 связей С-Н расположены под углом $109,5^\circ$ к аксиальным, их называют экваториальными, они направлены наружу от цикла. Они выделены пунктирной линией. В этой конформации нет заслонения, торсионное напряжение минимально. Поэтому конформация «кресло» энергетически выгоднее. Циклогексан претерпевает инверсию, при этом аксиальные связи становятся экваториальными и наоборот:

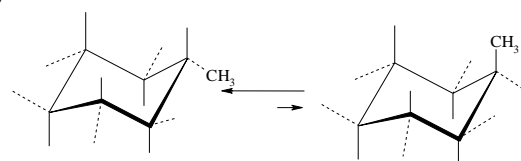


Скорость инверсии $\approx 100\,000\text{ сек}^{-1}$.

При наличии в цикле заместителя энергетически выгоднее его экваториальное расположение т.к. при этом заместитель максимально удалён от других атомов:



Например, для метилциклопентана 95% молекул имеют экваториальное расположение метильной группы и лишь 5% - аксиальное.



Применение.

Циклопропан в смеси с кислородом используется в медицине для ингаляционного наркоза, обладает минимальным токсическим действием.

Циклогексан используется для получения циклогексанола, циклогексанона и адипиновой кислоты.

Из циклогексанона используют для получения ϵ -капролактама- мономера в синтезе **капрона**.

Из адипиновой кислоты в несколько стадий получают **нейлон**.

Производные циклоалканов используются в промышленности в синтезе лекарств, красителей...