

## ВВЕДЕНИЕ В ОРГАНИЧЕСКУЮ ХИМИЮ

### Органическая химия – это химия углеводородов и их функциональных соединений.

Углеводороды составляют то особенное, специфическое, чего нельзя найти в неорганической химии. Специфика углеводородов заложена в своеобразных и неповторимых свойствах атома углерода – в его электронной структуре.

Известно, что у атома углерода в возбуждённом состоянии, в котором он вступает в химические взаимодействия, все четыре валентных электрона находятся на 4-х валентных орбиталях ( $C^* 2s^1 2p^3$ ). Атом углерода не имеет на внешнем валентном уровне ни электронных пар, ни свободной орбитали. Иначе говоря у атома углерода на внешнем электронном уровне четыре орбитали и каждая орбиталь заселена одним электроном. Поэтому в соединениях углерода, использовавшего все четыре электрона на образование четырёх  $\sigma$ -связей, возникают устойчивые электронные состояния без свободного химического сродства. Примером являются алканы, они обладают очень низкой химической активностью при обычных условиях.

Особое состояние электронной оболочки атома углерода приводит к тому, что атом углерода может образовывать прочные цепи из атомов углерода, причём длина их не ограничена (- C – C – C – C - ). В этих цепях атомы углерода связаны друг с другом прочными ковалентными связями. Образующиеся цепи могут быть неразветвлёнными, разветвлёнными и циклическими. Благодаря этому в органической химии существуют изомеры, которые имеют одинаковую брутто формулу, но отличаются по строению и, следовательно, по свойствам. Такого явления нет в неорганической химии.

Атомы углерода в отличие от многих других атомов способны образовывать  $\pi$ -связи как между собой, так и с другими атомами. Эта особенность приводит к появлению в органической химии различных классов соединений (алкены, алкины).

В молекулах органических соединений могут присутствовать несколько  $\pi$ -связей, которые по разному располагаются в молекулах соединений. Это ещё более расширяет число различных классов органических соединений. Несколько позже, изучая курс органической химии, мы остановимся на этих вопросах более подробно.

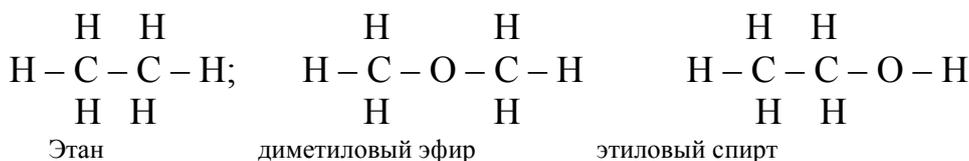
Теория строения органических соединений А.М. Бутлерова базируется на материалистическом подходе к реальной молекуле и исходит из возможности познания её строения экспериментальным путём. Теория строения не только объяснила экспериментальные факты но и показала возможность прогнозирования существования новых органических соединений.

Основные положения теории строения органических соединений:

1. атомы в молекулах соединены друг с другом химическими связями в соответствии с их валентностью;
2. атомы в молекулах органических веществ соединяются между собой в определённой последовательности, что обуславливает химическое строение молекулы;
3. свойства органических соединений зависят не только от числа и природы входящих в их состав атомов, но и от химического строения молекул;
4. в молекулах существует взаимное влияние атомов как связанных, так и непосредственно друг с другом не связанных;
5. химическое строение вещества можно определить в результате изучения его химических превращений и, наоборот, по строению вещества можно характеризовать его свойства.

Важным следствием теории строения был вывод о том, что каждое органическое соединение должно иметь одну химическую формулу, отражающую её строение. Для изображения строения органических соединений используются формулы строения, называемые структурными формулами.

В отличие от молекулярных или брутто-формул, в которых записывается число атомов углерода, водорода и т.д., структурные формулы отражают порядок связи атомов в молекуле, их взаимное расположение, т.е. отражают химическое строение молекул. Например:



Структурные формулы диметилового эфира и этилового спирта позволяют убедиться, что при одном и том же качественном составе вещество может проявлять разные свойства. Это обусловлено строением молекул. Приведём другой пример: вещество имеет брутто-формулу  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ , но, если атомы соединены различным образом, то вещества при одинаковом качественном составе проявляют разные свойства:



Существование нескольких веществ с одинаковым составом и молекулярной массой, но обладающих различными свойствами называется изомерией. Различия эти определяются разным химическим строением или пространственной организацией молекулы (диметиловый эфир и этиловый спирт; бутан и изобутан и т.д.).

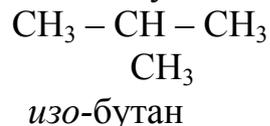
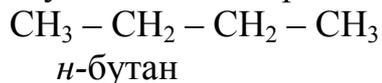
Формулы могут показывать только углеродный скелет:

### Классификация органических соединений

Разобраться в многочисленных органических соединениях позволяет классификация органических соединений. В классификации принимаются за основу два важнейших признака: строение углеродного скелета и наличие в молекуле функциональных групп.

По строению углеродного скелета органические соединения делятся на три большие группы.

1. Ациклические (алифатические) соединения, имеющие открытую углеродную цепь как неразветвлённую, так и разветвлённую. Например:



2. Карбоциклические соединения, в которых углеродная цепь замкнута в цикл (кольцо). Например, замкнутая цепь из шести атомов углерода лежит в основе циклогексана и бензола:

3. Гетероциклические соединения (от греческого heteros – другой), содержащие в цикле не только атомы углерода, но и атомы других элементов, чаще всего азота, кислорода, серы. Например:

пиррол

пиридин

Родоначальными соединениями в органической химии признаны углеводороды, состоящие только из атомов углерода и водорода. Разнообразные органические соединения можно рассматривать как производные углеводородов, полученные введением в них функциональных групп.

● Функциональной группой называют структурный фрагмент молекулы, характерный для данного класса органических соединений и определяющий его химические свойства.

Например, свойства спиртов определяются главным образом наличием гидроксогруппы (- **ОН**), свойства аминов – аминогруппы (- **NH<sub>2</sub>**), карбоновых кислот наличием в молекуле карбоксильной группы (- **COOH**) и так далее.

Таблица 1. Основные классы органических соединений

НАЗВАНИЕ КЛАССА ОРГАНИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ	ОБЩАЯ ФОРМУЛА	НАЗВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНОЙ ГРУППЫ
Галогенопроизводные	$R - Hal$	галоген
Спирты	$R - OH$	гидроксильная
Фенолы	$Ar - OH$	гидроксильная
Простые эфиры	$R_1 - O - R_2$	алкоксильная
Амины	$R - NH_2$	аминогруппа
Нитросоединения	$R - NO_2$	нитрогруппа
Альдегиды	$R - C \begin{matrix} = O \\ H \end{matrix}$	карбонильная, альдегидная
Кетоны	$R_1 - C \begin{matrix} - R_2 \\ O \end{matrix}$	карбонильная
Карбоновые кислоты	$R - COOH$	Карбоксильная
Амиды	$R - C \begin{matrix} - NH_2 \\ O \end{matrix}$	Карбоксамидная
Сложные эфиры	$R_1 - C \begin{matrix} - O - R_2 \\ O \end{matrix}$	алкоксикарбонильная

Такая классификация важна потому, что функциональные группы во многом определяют химические свойства данного класса соединений. (Вот почему в органической химии обязательно нужно писать формулы в структурном развёрнутом виде).

Соединения могут содержать не одну, а несколько функциональных групп. Если эти группы одинаковые, то соединения называют полифункциональными ( $CH_2OH - CHOH - CH_2OH$  - глицерин), если молекула содержит разные функциональные группы, то это гетерофункциональное соединение ( $CH_3 - CH(OH) - COOH$  - молочная кислота). Гетерофункциональные соединения можно сразу отнести к нескольким классам соединений.

## Классификация органических реакций

Способность вещества вступать в химическое взаимодействие и реагировать с другим веществом с большей или меньшей скоростью называется его реакционной способностью.

Вещество, которое вступает в реакцию, в органической химии принято называть субстратом, а вещество, которым действуют на субстрат – реагентом.

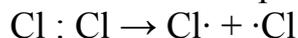
Механизм реакции – это последовательность элементарных стадий реакций, через которые проходят реагенты, превращаясь в продукты реакции.

Химические реакции представляют собой процессы, сопровождающиеся изменением распределения электронной плотности внешних электронных оболочек атомов реагирующих веществ. Движущей силой реакции является образование более стабильных систем, которые характеризуются высокой делокализацией электронной плотности.

Органические реакции классифицируют по разным признакам. Рассмотрим классификации органических реакций.

### 1. Классификация по типу разрыва химических связей в реагирующих частицах.

А. Радикальные реакции – это процессы, идущие с радикальным (гомолитическим) разрывом ковалентной связи. При радикальном разрыве связи электронная пара, осуществляющая ковалентную связь, делится так, что каждый атом оставляет себе «свой» электрон. Например:

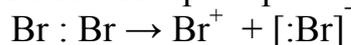


В результате такого разрыва связи образуются свободные радикалы.

Атом или группа атомов, имеющие неспаренный (нечетный) электрон называется свободным радикалом.

При написании свободного радикала обычно пишут точку для обозначения неспаренного электрона, так же как пишут знак плюс или минус при обозначении иона. Обычно радикалы очень активны и атакуют молекулы по месту с высокой электронной плотностью. Простыми примерами радикалов являются атомы водорода и хлора.

Б. Ионные реакции – это процессы, идущие с ионным (гетеролитическим) разрывом ковалентных связей. В этом случае электронная пара, осуществляющая ковалентную связь, полностью отходит к одному из атомов, соединённых ковалентной связью. Например:



В результате такого разрыва связи образуются ионы. Ионы это атомы или группы атомов, несущие заряд.

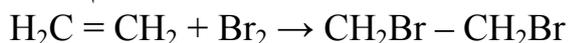
Часть молекулы с которой отошла электронная пара при ионном разрыве связи называют нуклеофильной. Нуклеофилы обладают парой электронов, способной образовывать связь. Иногда нуклеофильные частицы несут отрицательный заряд (например:  $\text{H}_3\text{C}^-$ ;  $:\text{N}^-$  и т.п.). Нуклеофилы

атакуют места с низкой электронной плотностью, или положительно заряженные.

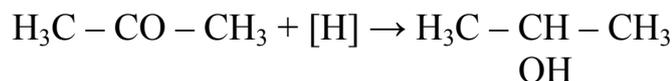
Противоположную часть молекулы, имеющую дефицит электронов называют электрофилом или электрофильной частицей. Такие частицы атакуют места с высокой электронной плотностью, или отрицательно заряженные. Электрофил предоставляет незаполненные, вакантные орбитали для образования ковалентной связи за счёт той частицы, с которой он взаимодействует.

В органической химии часто классифицируют реакции ещё и по структурному признаку. Рассмотрим такую классификацию.

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



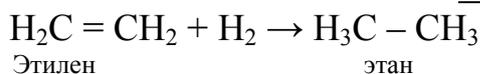
К этому типу реакций можно отнести и реакции восстановления (присоединение атомов водорода). Эта реакция является обратной реакции окисления, действие восстанавливающего реагента обозначается символом [H]:



ацетон

изопропиловый спирт

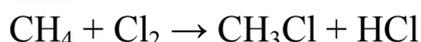
Частным случаем реакции восстановления является гидрирование:



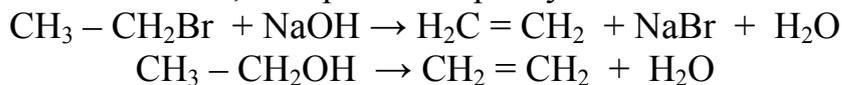
Этилен

этан

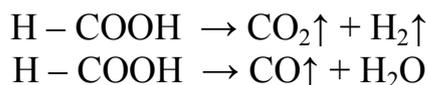
2. Реакции замещения. В молекуле один атом (или группа атомов) замещается другим атомом (или группой атомов), в результате чего образуются новые соединения:



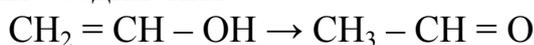
3. Реакции отщепления (элиминирования). В результате такой реакции образуется новое вещество, содержащее кратную связь:



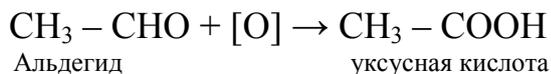
4. Реакции разложения. Эти реакции протекают с образованием новых веществ более простого строения в результате разложения исходного вещества на два или более:



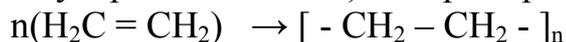
5. Реакции перегруппировки. В этих реакциях происходят внутримолекулярные перемещения атомов или групп атомов без изменения молекулярной формулы соединения:



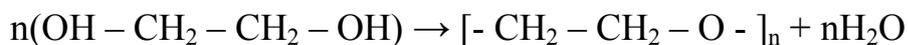
6. Реакции окисления. При окислении исходного соединения кислородом воздуха в присутствии катализаторов или какими-либо окислителями образуется новое вещество.



7. Реакции полимеризации. При протекании этих реакций из простых веществ образуются вещества сложного строения с большой молекулярной массой – полимеры (высокомолекулярные вещества). Например:



8. Реакции поликонденсации. При протекании этих реакций из молекул простых веществ тоже получают полимеры, но при этом выделяются низкомолекулярные продукты ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  и т.п.):

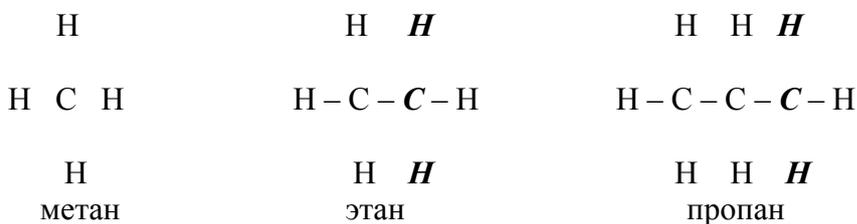


## ЛЕКЦИЯ № 2.

АЛКАНЫ

Алканами называются насыщенные углеводороды, молекулы которых состоят из атомов углерода и атомов водорода, соединённых между собой только  $\sigma$ -связями.

Алканы отвечают общей формуле:  $C_nH_{2n+2}$ . Алканы являются насыщенными, или предельными, углеводородами, так как все свободные валентности атомов углерода заняты атомами водорода. Простейшим представителем алканов является метан  $CH_4$ . Начиная с метана можно построить ряд соединений – алканов, имеющих однотипное строение, обладающих близкими химическими свойствами. Такие соединения будут отличаться друг от друга на группу  $-CH_2-$ :



Такой ряд соединений называется гомологическим рядом.

Гомологический ряд – это последовательность родственных органических соединений со сходными химическими свойствами и однотипным строением, отличающихся между собой по числу групп  $-CH_2-$ . Группа  $-CH_2$  называется гомологической разностью. Члены такого ряда называются гомологами.

Гомологические ряды существуют у всех классов органических соединений. Физико-химические свойства гомологов закономерно изменяются с увеличением молекулярной массы соединений.

Первые четыре соединения гомологического ряда предельных углеводородов имеют тривиальные названия: метан ( $CH_4$ ), этан ( $C_2H_6$ ), пропан ( $C_3H_8$ ), бутан ( $C_4H_{10}$ ). Названия последующих членов ряда производятся из корня греческих числительных, обозначающих количество атомов углерода, и окончания **-ан**. Приведём примеры:

$CH_4$ метан	$C_5H_{12}$ пентан	$C_9H_{20}$ нонан
$C_2H_6$ этан	$C_6H_{14}$ гексан	$C_{10}H_{22}$ декан
$C_3H_8$ пропан	$C_7H_{16}$ гептан	$C_{11}H_{24}$ ундекан
$C_4H_{10}$ бутан	$C_8H_{18}$ октан	$C_{12}H_{26}$ додекан

Атомы углерода в молекулах алканов находятся в  $sp^3$ -гибридном состоянии, имеют четыре  $sp^3$ -гибридные орбитали, угол между которыми составляет  $109^{\circ}28'$ . Поэтому атомы углерода способны образовывать четыре  $\sigma$ -связи с атомами водорода или с другими атомами углерода. Известно, что геометрическая форма молекулы метана – тетраэдр. В центре тетраэдра

находится атом углерода, а в вершинах атомы водорода. Поэтому  $sp^3$ -гибридизованный атом углерода часто называют «тетраэдрическим». Молекулу этана ( $CH_3 - CH_3$ ) можно представить как два тетраэдра, соединённых вершинами. Группы  $-CH_3$  могут свободно вращаться вокруг связи  $C - C$ . При этом не нарушается химическое строение молекулы, не меняются порядок соединения атомов, межатомные расстояния, величины углов связи. Изменяется лишь взаимное расположение в пространстве атомов водорода.

Различные геометрические формы молекулы, переходящие друг в друга путём вращения вокруг  $\sigma$ -связей, называются конформациями.

В результате вращения вокруг  $\sigma$ -связи между атомами углерода возможно образование множества различных конформаций, которые будут отличаться друг от друга по энергии. Молекула будет стремиться к той конформации, при которой значение её энергии будет наименьшим из всех других возможных значений. Такой конформацией является конформация, имеющая название заторможенной. При этой конформации взаимодействие связей  $C - H$  наименьшее, т.к. атомы водорода двух метильных групп удалены друг от друга на максимальное расстояние.

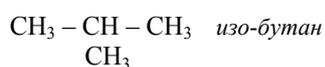
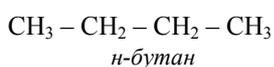
Наименее энергетически выгодной является конформация молекулы, имеющая название заслонённой. При таком расположении атомов расстояние между атомами водорода двух метильных групп является наименьшим. Это приводит к увеличению запаса энергии молекулы, поэтому находящиеся друг против друга связи  $C - H$  отталкиваются, устойчивость молекулы уменьшается.

Приведём соответствующие схемы конформаций заслонённой и заторможенной:

Разница в энергиях заслонённой и заторможенной конформаций составляет 10 – 12 кДж/моль. При обычных условиях эти конформации легко переходят друг в друга, поэтому выделить этан в виде какой-то определённой конформации невозможно, но обнаружить конформации можно, используя различные физико-химические методы исследования.

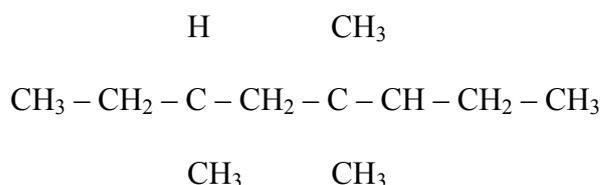
С увеличением длины углеводородной цепи возрастает возможность молекул существовать в виде различных конформаций. Молекулы алканов нормального строения в твёрдом состоянии имеют зигзагообразную конформацию. Для алканов возможны и другие различные конформации: клешневидная, нерегулярная и т.п.

Для алканов характерна также структурная изомерия – изомерия углеродного скелета. В гомологическом ряду алканов изомерия начинается у четвёртого гомолога – бутана:



С ростом числа атомов углерода в молекуле алкана число изомеров резко растёт. Так, например,  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  имеет 2 изомера, а  $\text{C}_{13}\text{H}_{28}$  – 802 изомера

В молекулах органических веществ атомы углерода различаются по расположению в цепи. Они могут быть соединены с одним атомом углерода, двумя, тремя и четырьмя. В зависимости от этого различают первичные, вторичные, третичные и четвертичные атомы углерода. Покажем это на следующей схеме:



□ – четвертичный атом углерода; △ - третичный атом углерода; ○ – вторичный атом углерода; ◇ первичный атом углерода. Отметим, что лёгкость отщепления атомов водорода в химических реакциях алканов определяется следующей схемой: третичный > вторичный > первичный >  $\text{CH}_4$ . Наиболее легко атом водорода будет отрываться от третичного атома углерода, затем от вторичного и наконец от первичного.

При отрыве от молекулы алкана одного или нескольких атомов водорода образуются радикалы – алкилы. Названия радикалов образуется с заменой суффикса **-ан** на суффикс **-ил**. Например:  $\text{CH}_4$  – метан, ему

соответствует радикал  $\text{CH}_3$  - метил, этану  
этил  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2$  - и т.д.

$\text{C}_2\text{H}_6$  соответствует радикал

Одновалентный радикал пропи́л ( $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2$  - ) имеет изомерный радикал изопропи́л ( $\text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_3$ ), его ещё называют *втор*-пропил (или *изо*-пропил). Второе название означает, что атом углерода, имеющий свободную валентность, соединён с двумя атомами углерода. Отметим, что приставка *изо*- применяется для названий радикалов, имеющих на конце «изопропильную вилочку».

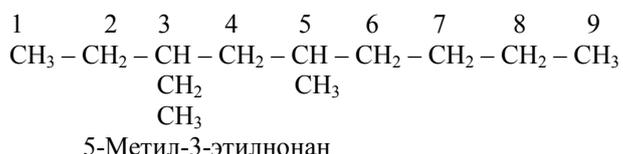
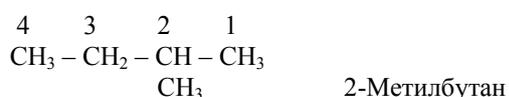
Если к атому углерода будет присоединено три атома углерода, то радикал называется третичным  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$  - (или *трет*-бутил).

Систематическая (заместительная, международная, ИЮПАК) номенклатура.

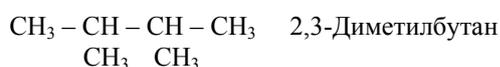
По заместительной номенклатуре предельные углеводороды с разветвлённой цепью рассматриваются как производные линейных (нормальных) углеводородов, у которых один или несколько атомов водорода замещены на алкильные радикалы.

При построении названия углеводорода пользуются следующими правилами:

1. В молекуле находят родовую структуру (самую длинную углеродную цепь). Если имеется несколько одинаковых по длине цепей, то выбирают самую разветвлённую (с наибольшим числом алкильных радикалов). Эту цепь рассматривают как главную.
2. Главную цепь нумеруют с того конца, ближе к которому находится углеводородный радикал (заместитель).
3. Части углеводородного скелета, которые не вошли в главную цепь, рассматривают как заместители. Названия заместителей ставят перед названием главной цепи (префикс), цифрой указывая атом углерода главной цепи, у которого находится этот заместитель. Названия боковых цепей располагают в алфавитном порядке. Например:



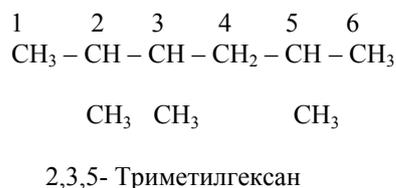
Если к главной цепи присоединены одинаковые радикалы, то ставят множительные префиксы: *ди*-, *три*-, *тетра*- и т.д. Например:



Число цифр должно быть равно числу боковых цепей, даже если заместители находятся при одном атоме углерода. Например:



4. При наличии нескольких заместителей нумерацию главной цепи проводят так, чтобы цифры, указывающие положение боковых цепей, были наименьшие:



Таким образом, общая схема названия алкана имеет следующий вид:

ЛОКАНТ	ПРЕФИКС	КОРЕНЬ	СУФФИКС
цифры, указывающие положение заместителя	алкильные радикалы	родовая структура	-ан

### ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА.

Низшие алканы (до бутана) а также неопентан – газы без цвета и запаха, от пентана до гептадекана ( $C_5 - C_{17}$ ) – жидкости, начиная с  $C_{18}$  и выше – твёрдые тела. Химические связи  $C - C$  и  $C - H$  в молекулах алканов практически неполярны, поэтому между молекулами действуют только слабые межмолекулярные силы (слабое Ван-дер-ваальсово взаимодействие). Поэтому алканы имеют низкие температуры плавления и кипения по сравнению со многими соединениями с близкой молекулярной массой. С увеличением молекулярной массы увеличиваются температуры кипения и плавления, увеличивается и относительная плотность соединений. Разветвлённые алканы имеют более низкую температуру кипения, чем неразветвлённые с той же молекулярной массой.

Алканы в соответствии с общим правилом «подобное растворяется в подобном» и в силу своей слабой полярности нерастворимы в воде и растворимы в неполярных растворителях (бензоле, четырёххлористом углероде, диэтиловом эфире и т.п.).

### СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ АЛКАНОВ

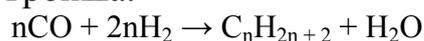
#### Промышленные способы.

1. Фракционная перегонка нефти. Нефть – сложная смесь различных веществ. Большая часть этих веществ – жидкие углеводороды (80 – 90 %). Для разделения отдельных компонентов нефти её подвергают фракционной

перегонке. Каждая фракция – это смесь углеводородов, кипящих при определённой температуре.

2. Гидрирование (обогащение водородом) угля. Это процесс превращения угля при  $500^{\circ}\text{C}$  в присутствии катализатора и под давлением в смесь жидких и газообразных продуктов (алканы, циклоалканы), которая используется в качестве моторного топлива. Поэтому этот процесс часто называют сжижением угля.

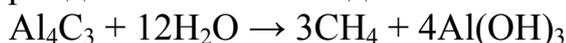
3. Каталитическое гидрирование оксида углерода (II). Этот процесс имеет название синтез Фишера-Тропша.



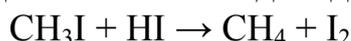
В результате такого процесса образуются алканы. Например:  $\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$  ( $300^{\circ}\text{C}$ ; Ni).

#### Лабораторные способы.

1. Взаимодействие карбида алюминия с водой:



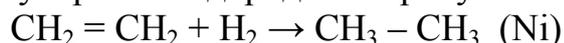
2. Восстановление производных алканов йодоводородной кислотой:



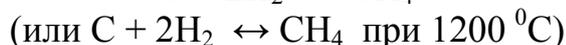
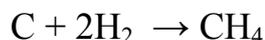
3. Восстановление производных алканов атомарным водородом (водородом в момент выделения):



4. Гидрирование ненасыщенных углеводородов. Гидрирование осуществляется молекулярным водородом в присутствии катализатора:



5. Метан можно получить прямым синтезом из углерода и водорода при  $500^{\circ}\text{C}$  в присутствии катализатора:

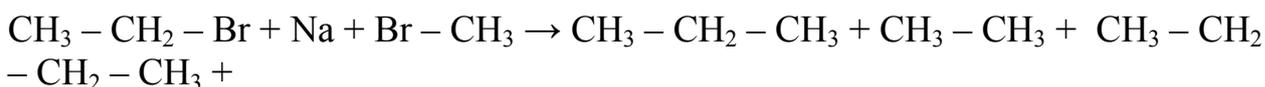


6. Из галогенопроизводных алканов действием металлического натрия (реакция Вюрца):

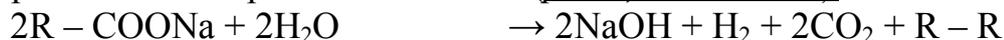


При таком процессе образуются алканы с большим числом атомов углерода в цепи, чем в исходных веществах.

При использовании в реакции различных алкилгалогенидов образуется смесь различных продуктов. Например:



7. Электролиз солей карбоновых кислот (*реакция А.Кольбе*):



## ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛКАНОВ

Из всех органических веществ наименее реакционноспособными являются алканы. Они устойчивы к действию многих реагентов, не взаимодействуют с обычными кислотами и щелочами, окислителями. Русский химик М.И. Коновалов называл алканы «химическими мертвецами». Но в определённых условиях алканы не так уж инертны.

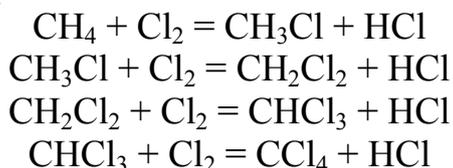
Химическая устойчивость алканов объясняется высокой прочностью  $\sigma$ -связей  $\text{C} - \text{C}$  и  $\text{C} - \text{H}$ , эти связи слабо полярны, так как электроотрицательность атома углерода в  $sp^3$ -гибридном состоянии (2,5) мало отличается от электротрицательности атома водорода (2,1). неполярные связи в алканах не склонны к ионному разрыву, разрыв по радикальному (гомолитическому) типу требует значительных затрат энергии. Для алканов характерны реакции замещения, протекающие по радикальному механизму и в жестких условиях (УФ-облучение, нагревание и т.п.). Алканы вступают в реакции, протекающие по механизму радикального замещения. Обозначаются такие реакции символом  $\text{S}_\text{R}$ .

По радикальному механизму протекают реакции галогенирования, нитрования, окисления, сульфохлорирования и т.д. Рассмотрим важнейшие реакции алканов.

### 1. Галогенирование алканов.

Алканы активно взаимодействуют с фтором, реакция с хлором идёт при освещении, реакция с бромом проходит при освещении и при нагревании. Йод с алканами взаимодействует только в присутствии окислителей (конц.  $\text{HNO}_3$  и другие).

Наиболее изучены реакции хлорирования. Запишем уравнения химических реакций хлорирования метана:

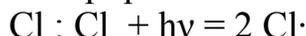


Из приведённых уравнений реакций следует, что атомы хлора постепенно замещают атомы водорода в молекуле метана, так как в каждом случае происходит разрыв ковалентных связей, процесс хлорирования требует затрат энергии.

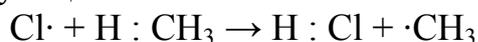
Рассмотрим механизм процесса хлорирования метана. Его можно разделить на три стадии.

1. Первая стадия – **инициирование**. На этой стадии под действием УФ-облучения происходит разрыв связи в молекуле хлора (энергия этой связи), молекула хлора ( $\text{Cl} : \text{Cl}$ ) распадается на две частицы, имеющие неспаренный электрон ( $2\text{Cl} \cdot$ ). Такие нейтральные частицы называются свободными радикалами. Свободные радикалы – имеют неспаренные электроны на внешних орбиталях и, поэтому, обладают высокой реакционной способностью.

Первую стадию реакции хлорирования метана можно представить так:



2. Вторая стадия – **рост цепи**. На этой стадии радикал хлора ( $\text{Cl} \cdot$ ) атакует связь  $\text{C} - \text{H}$  в молекуле метана, «вырывает» из молекулы радикал водорода ( $\text{H} \cdot$ ) и образует с ним молекулу  $\text{HCl}$  и при этом образуется новый радикал  $\cdot\text{CH}_3$ . Покажем это следующей схемой:

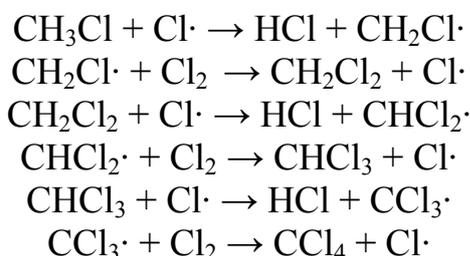


Образовавшийся метильный радикал стремится образовать новую связь. Из всех возможных вариантов на практике реализуется взаимодействие метильного радикала с молекулой хлора. Это приводит к тому, что образуется молекула хлорметана и новый радикал хлора:

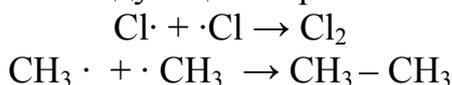


Эти стадии реакции повторяются много раз. Такие реакции называются цепными реакциями. Отметим, что при протекании второй стадии реакции всегда образуется молекула и новый радикал, который и продолжает процесс дальше. Иначе говоря, при протекании цепных реакций происходит перенос радикального центра с одной молекулы на другую. Цепные реакции это такие химические превращения, при которых появление радикалов вызывает большое число (цепь) превращений малоактивных исходных веществ.

По мере протекания первой стадии реакции увеличивается концентрация монохлорметана и начинает образовываться дихлорпроизводное, затем трихлорпроизводное и, наконец, образуется тетрахлорметан:



3. Третья стадия – **обрыв цепи**. По мере протекания реакции может уменьшиться концентрация исходных веществ, при недостаточном освещении или нагревании системы исчезают реакционноспособные частицы. Этот процесс можно представить следующими тремя схемами:





В результате столкновения двух радикалов происходит уничтожение двух активных частиц, что может привести к прекращению цепной реакции. Поэтому реакционную смесь нужно постоянно освещать или подогревать.

Свободный атом галогена атакует прежде всего атом водорода у третичного атома углерода, затем у вторичного и в последнюю очередь у первичного. Такая избирательность объясняется тем, что энергия связи C – H у третичного атома углерода равна 376 кДж/ моль, у вторичного – 390 кДж/моль, а у первичного 415 кДж/моль.

Рассмотрим процессы хлорирования высших алканов с учётом вышеизложенного. При низкой температуре (25<sup>0</sup> С ) хлорирование пропана избирательно: больше образуется 2-хлорпропана:



При высокотемпературном хлорировании соотношение продуктов будет иным:

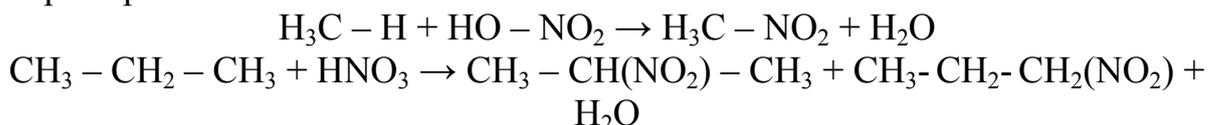


2-хлорпропан (25%)                      1-Хлорпропан (75%)

Преобладание 1-хлорпропана (75%) связано с очень большой активностью атома хлора при высоких температурах. В этом случае на первый план выступает общая частота столкновений атома хлора с атомами водорода и ориентация молекул в момент их взаимодействия.

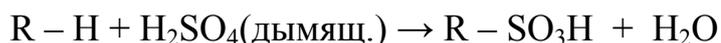
Реакция бромирования алканов аналогична хлорированию, но в связи с меньшей активностью атомов брома протекает менее энергично. Малоактивные даже при высоких температурах радикалы брома проявляют значительную избирательность в разрыве связей C – H. В первую очередь замещаются атомы водорода у третичных атомов углерода, затем у вторичных и наконец у первичных (происходит в незначительной степени).

2. Нитрование алканов. Такая реакция впервые была осуществлена М.И. Коноваловым и поэтому носит название «реакция Коновалова». Алкан нагревают с разбавленной азотной кислотой при 130 – 140<sup>0</sup>С под давлением. В результате взаимодействия между ними образуется нитропроизводное. Например:

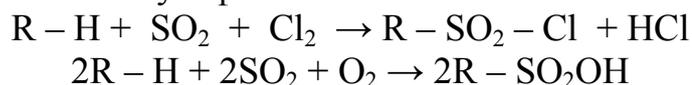


Во второй реакции образуется смесь, содержащая 2-нитропропан и 1-нитропропан.

3. Сульфирование алканов. С концентрированной серной кислотой алканы реагируют очень трудно. При обычной температуре серная кислота на них не действует. Однако дымящая серная кислота с высшими алканами даёт сульфокислоты:

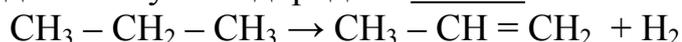


Превращать алканы в сульфокислоты удобнее реакциями сульфохлорирования или сульфоокисления:



Продукты реакции широко используются в химической промышленности. Соли алкансульфокислот имеют широкое практическое значение: это анионные поверхностно-активные вещества (ПАВ), моющие средства, эмульгаторы, флотореагенты, ингибиторы коррозии и т.д.

4. Дегидрирование алканов. При нагревании алканов в присутствии катализаторов (Ni, Pd, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) происходит отщепление атомов водорода и образуются непредельные углеводороды – алкены:



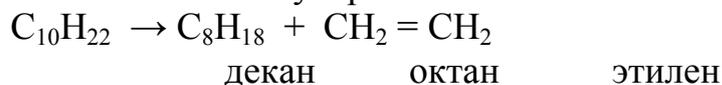
5. Пиролиз и крекинг. Под действием высоких температур предельные углеводороды разлагаются с образованием различных продуктов реакции. Разложение сопровождается разрывом связей C – C и перераспределением атомов водорода в образующихся соединениях. Алканы начинают разлагаться при температурах 300 – 400 °С. Начальная температура распада молекул зависит от их молекулярной массы и строения. В наиболее жестких условиях разлагается метан:



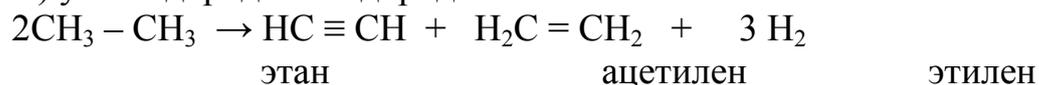
Пиролиз. Пиролиз – это разрушение химических соединений при высоких температурах. Наибольшее распространение этот термин получил при обозначении высокотемпературных ( $t > 600 \text{ } ^\circ\text{C}$ ) деструктивных превращений органических соединений.

Пиролиз алканов известен под названием крекинг, который имеет ряд разновидностей.

При термическом крекинге алканы пропускают через колонку, нагретую до высокой температуры. Алканы с высокой молекулярной массой превращаются в алканы с меньшей молекулярной массой и алкены:



Возможен и другой вариант, когда продуктами реакции будут непредельные (ненасыщенные) углеводороды и водород:



водород

Разновидностью крекинга является каталитический крекинг. Каталитический крекинг проходит при сравнительно невысоких температурах (350 – 500 °С) и в присутствии катализаторов (смесь кремнезёма и глинозёма). Каталитический крекинг процесс более совершенный и перспективный. Он позволяет получать не только

предельные и непредельные углеводороды с более короткими цепями, но и углеводороды изостроения. Каталитическим крекингом получают высококачественный бензин.

Ещё один вид крекинга - гидрокрекинг. Процесс гидрокрекинга заключается в том, что подвергаемую крекингу фракцию нагревают под очень высоким давлением в атмосфере водорода. Это приводит к разрыву крупных молекул и присоединению водорода к их фрагментам. В результате образуются насыщенные молекулы небольших размеров. Гидрокрекинг используется для получения бензина.

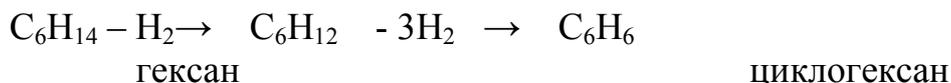
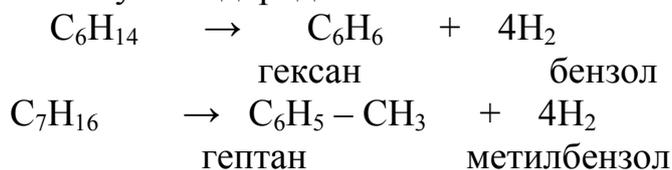
6. Риформинг. В отличие от процессов крекинга, которые заключаются в расщеплении крупных молекул на более мелкие, процессы риформинга приводят к изменению структуры молекул или к их объединению в более крупные молекулы. Риформинг используется в нефтеперерабатывающей промышленности. Процессы риформинга можно разделить на следующие.

I. Изомеризация. В этом процессе молекулы одного изомера в результате перегруппировки атомов превращаются в другой изомер. Изомеризация алканов возможна, начиная с бутана. Для изомеризации неразветвлённых алканов можно применять каталитический риформинг. Например:



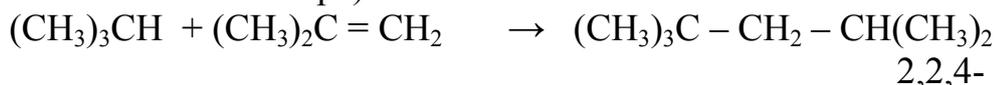
Применяется для получения разветвлённых алканов.

II. Циклизация и ароматизация. Эти процессы проходят при нагревании с применением платиновых катализаторов. При этом алканы превращаются в основном в ароматические углеводороды:



бензол

III. Алкилирование. В этом процессе воссоединяются алканы и алкены, образовавшиеся при крекинге (процесс проводится при низкой температуре с использованием катализатора):



Триметилпентан

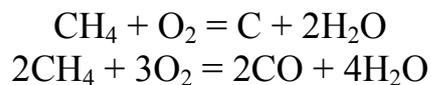
Применяется для получения разветвлённых алканов.

O

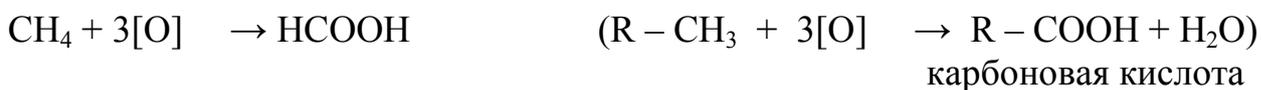
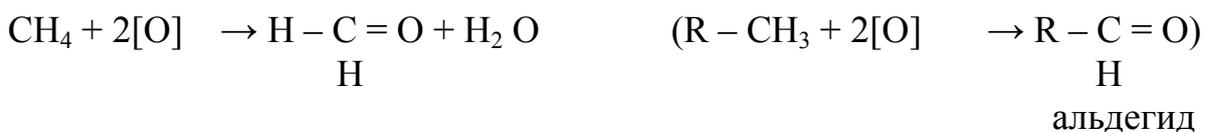
7. Процессы окисления. В этих процессах можно выделить:  
а) нерегулируемое окисление – горение; б) регулируемое окисление – окисление в присутствии катализаторов. Рассмотрим примеры:



При неполном сгорании алканов образуются сажа (С) или оксид углерода (II):



б) Регулируемое окисление, проходящее в присутствии катализаторов, позволяет окислить алканы до спиртов, альдегидов и карбоновых кислот:



### МЕТАН

ЛЕКЦИЯ № 3АЛКЕНЫ

## (ЭТИЛЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ)

Алкенами называются ненасыщенные углеводороды, молекулы которых содержат одну двойную связь.

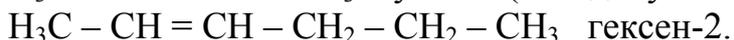
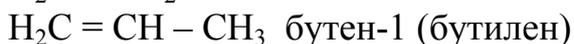
Общая формула алкенов  $C_nH_{2n}$ . Они получают при отнятии от молекулы алкана двух атомов водорода с образованием двойной связи. Исторически первое название алкенов – олефины. Ненасыщенными (или непредельными) их называют потому, что не все валентности атомов углерода насыщены атомами водорода.

Номенклатура

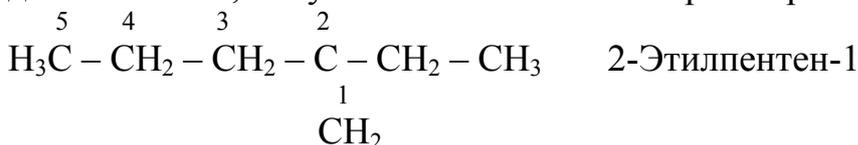
Для первых представителей гомологического ряда существуют исторически сложившиеся названия, оканчивающиеся на **-илен**. При этом название первого члена гомологического ряда алкенов – этилен – утверждено правилами ИЮПАК как более предпочтительное для этого соединения.

По заместительной номенклатуре ИЮПАК названия алкенов строятся по следующим правилам:

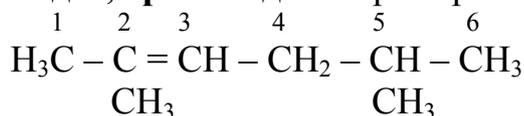
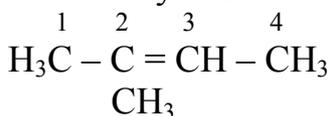
1. в алкенах с неразветвлённой цепью нумерацию производят с того конца, ближе к которому находится двойная связь:



2. В случае разветвления главной считается цепь, включающая двойную связь, даже если эта цепь и не является самой длинной. Нумерация производится таким образом, чтобы атом углерода, от которого начинается двойная связь, получил наименьший номер. Например:



3. Углеводородные заместители обозначаются префиксом. Положение их указывается цифрой, соответствующей номеру того атома углерода, у которого находится заместитель. Заместители перечисляются в алфавитном порядке. В случае нескольких одинаковых заместителей перед их названием ставится умножительная приставка **ди-**, **три-** и т.д. Например:



2-метилбутен-2

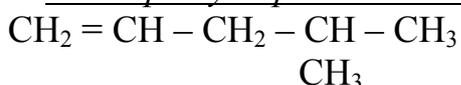
2,5-Диметилгексен-2

Углеводородные радикалы, образованные из алкенов, имеют суффикс **-енил**. Некоторые радикалы имеют тривиальные названия, например:  $\text{CH}_2 = \text{CH}$  - винил (этенил);  $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2$  - аллил .

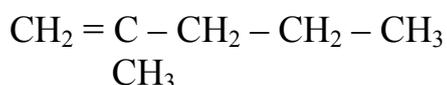
### Изомерия

Для алкенов характерны следующие виды изомерии:

1. Изомерия углеродного скелета:

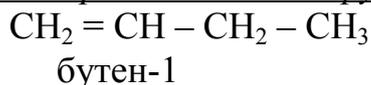


4-метилпентен-1

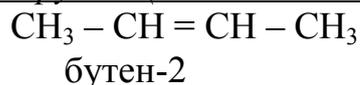


2-метилпентен-1

2. Изомерия положения функциональной группы (двойной связи):



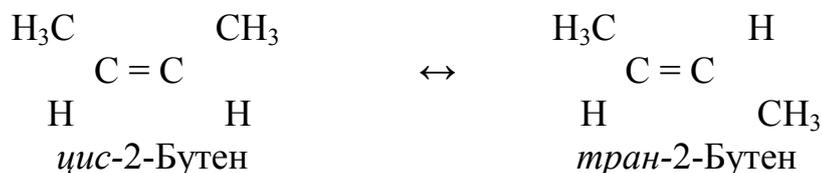
бутен-1



бутен-2

3. Геометрическая (цис-транс) изомерия.

Алкены могут образовывать пространственные геометрические изомеры. Поэтому алкены с различными заместителями по концам двойной связи способны существовать в виде пространственных изомеров, отличающихся расположением заместителей относительно двойной связи: в *цис*-изомере оба заместителя расположены по одну сторону, в *транс*-изомере – по разные стороны двойной связи. Приведём проекционные формулы геометрических изомеров бутена-2:



*Цис*-, *транс*-изомеры представляют собой индивидуальные вещества, они устойчивы при обычных условиях и отличаются физико-химическими свойствами. Обычно более устойчивы *транс*-изомеры.

Переход этих изомеров друг в друга возможен только при условии поворота вокруг двойной связи, для этого необходимо разорвать двойную связь, что требует затраты энергии равной 263 кДж/моль. Вращение вокруг двойной связи возможно только при температуре 300<sup>0</sup>С, т.е. это соответствует протеканию химической реакции.

### Физические свойства алкенов

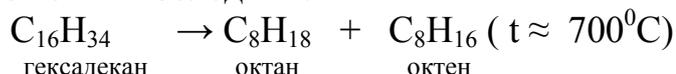
По физическим свойствам олефины (алкены) близки к алканам. Первые представители гомологического ряда олефинов ( $C_2 - C_4$ ) при обычных условиях газы, следующие члены ряда – бесцветные жидкости ( $C_5 - C_{18}$ ), высшие олефины – твёрдые тела. В природе олефины встречаются редко. Один из немногих природных олефинов – это мускалур (*цис*-трикозен) – феромон, выделяемый самцами домашней мухи. Олефины не растворяются в воде, но хорошо растворимы в неполярных растворителях (бензол, хлороформ, эфиры). Плотность олефинов меньше плотности воды. Температуры кипения повышаются с увеличением длины цепи и очень близки к температурам кипения алканов.

### Способы получения алкенов

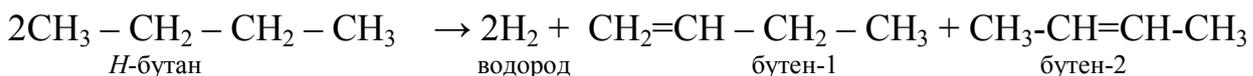
Алкены получают из насыщенных углеводородов или их производных в реакциях отщепления или распада.

#### 1. Крекинг алканов.

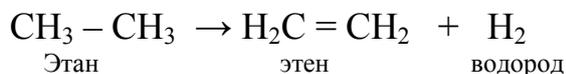
В промышленности алкены получают крекингом алканов при термическом разложении последних:



В присутствии катализаторов реакции идут при более низких температурах. Так, например, в присутствии катализатора  $Cr_2O_3$  при  $550^\circ C$  из бутана получают дегидрированием смесь бутенов:

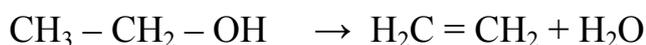


Простейший алкен – этилен можно получить дегидрированием этана при  $800^\circ C$ :

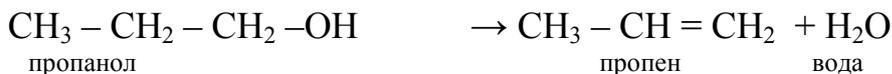


2. Дегидратация спиртов (или отщепление воды). Эта реакция относится к реакциям элиминирования. Элиминирование – это отщепление двух атомов или групп атомов от соседних атомов углерода с образованием  $\pi$ -связи.

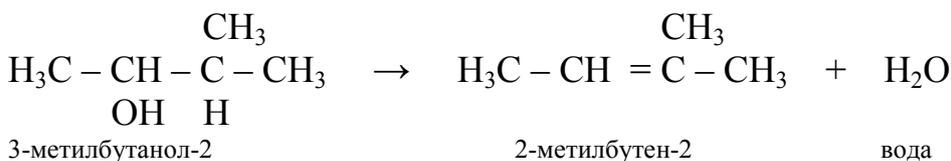
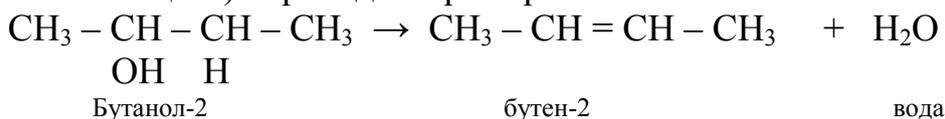
а) при нагревании спиртов с сильными минеральными кислотами ( $H_2SO_4$  или  $H_3PO_4$ ) при температуре больше  $180^\circ C$  образуются алкены и вода:



б) при пропускании паров спирта над катализатором  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при  $300 - 400^\circ\text{C}$  происходит отщепление молекулы воды и образуются алкены:

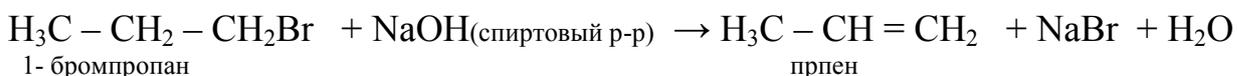


При дегидратации спиртов атом водорода наиболее легко отщепляется от наименее гидрогенизированного атома углерода (правило А.М. Зайцева). Приведём примеры:

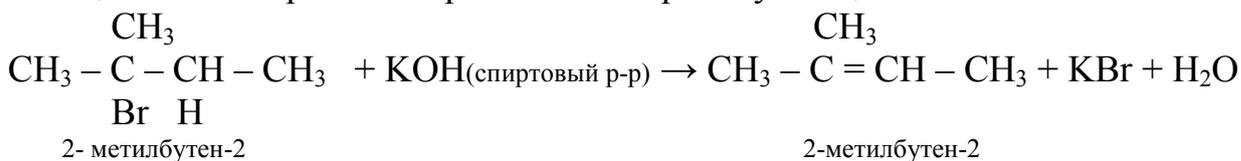


3. Дегидрогалогенирование – отщепление галогеноводородов от моногалогенопроизводных алканов:

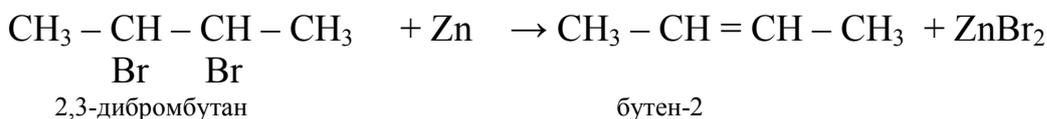
а) при действии спиртовых растворов щелочей:



Реакция элиминирования протекает по правилу Зайцева:



4. Дегалогенирование вициальных дигалогенидов (отщепление галогенов от дигалогенопроизводных) при нагревании их с цинком:



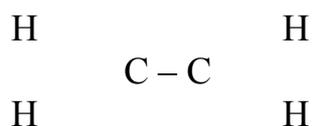
### Химические свойства алкенов

Алкены по своему химическому поведению значительно более активны, чем алканы. Причина этого кроется в особенности строения алкенов – наличии в их молекулах двойной связи. Основные химические свойства алкенов обусловлены наличием в молекуле двойной связи. Особенности электронного строения двойной связи (сочетание  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей)

обуславливают и специфику химических реакций, в которые вступают алкены.

Рассмотрим электронное и пространственное строение молекулы этилена.

В молекуле этилена атомы углерода находятся в  $sp^2$ -гибридном состоянии (второе валентное состояние атома углерода). В гибридизацию вступили три орбитали атома углерода:  $2s$ -,  $2p_x$  и  $2p_y$ . Перекрываясь они образуют три  $\sigma$ -связи (одну связь C – C и две связи C – H):



Четвёртая орбиталь атома углерода – негибридизованная  $p_z$ -орбиталь располагается в плоскости перпендикулярной плоскости в которой лежат атомы углерода и водорода. Две  $p_z$ -орбитали располагаются параллельно друг другу, поэтому они перекрываются друг с другом, образуя качественно новую  $\pi$ -связь.

В молекуле этилена имеется пять  $\sigma$ -связей и одна  $\pi$ -связь. Двойная связь между атомами углерода в молекуле этилена не является простым удвоением одинарной связи. Двойная связь, как комбинация  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей, является более прочной связью, чем одинарная связь, но не в двое, поскольку  $\pi$ -связь слабее  $\sigma$ -связи, так как при перекрывании облаков с образованием  $\sigma$ -связей, облака перекрываются более глубоко и теми областями, в которых электронная плотность высока. Однако,  $\pi$ -электроны (электроны образующие  $\pi$ -связь) более доступны действию реагентов извне, так как они расположены на некотором удалении от ядер атомов, удерживаются ядрами менее прочно и концентрируются над и под плоскостью в которой лежат атомы углерода и водорода, образующие молекулу этилена. Эти электроны особенно доступны для реагентов с недостатком электронов. Поэтому во многих реакциях двойная связь служит донором электронов, (т.е. ведёт себя как основание) и проявляет нуклеофильные свойства. Она реагирует с соединениями, которые обеднены электронами (т.е. с кислотами). Эти кислые реагенты, не имеющие пары электронов, называются электрофильными агентами (от греческого: любящие электрон). Типичными реакциями алкенов являются реакции электрофильного присоединения.

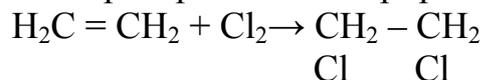
Существуют реагенты другого типа, также обеднённые электронами, вернее, одним электроном, - свободные радикалы. Алкены вступают и в реакции свободнорадикального присоединения.

Таким образом, учитывая ненасыщенный характер алкенов, можно полагать, что наиболее характерными для них являются реакции присоединения электрофильного и радикального характера, а также полимеризации и окисления.

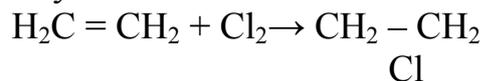
Реакции электрофильного присоединения состоят из следующих стадий:

1. Образование  $\pi$ -комплекса.
2. Образование  $\sigma$ -комплекса.
3. Нуклеофильная атака карбкатиона.

I. В качестве примера рассмотрим реакцию хлорирования этилена:



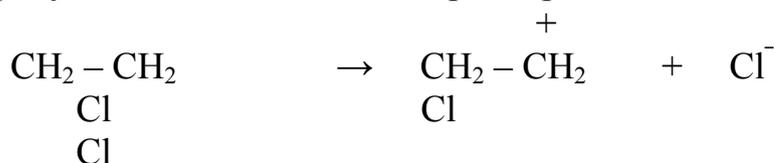
При приближении галогена к  $\pi$ -связи, под влиянием высокой электронной плотности последней, неполярная молекула галогена поляризуется, превращаясь в активную электрофильную частицу, которая атакует  $\pi$ -связь, образуя неустойчивый  $\pi$ -комплекс:



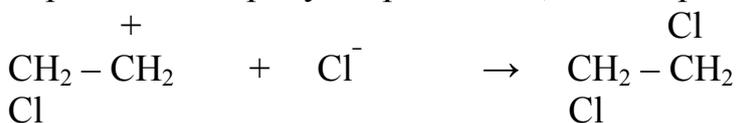
Cl

Алкен выступает в качестве донора электронов, галоген – акцептора. Образование  $\pi$ -комплекса обратимо, протекает легко и быстро. Роль  $\pi$ -комплекса состоит в том, чтобы пространственно сориентировать реагенты и вызвать их взаимную поляризацию.

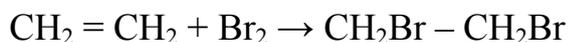
В результате смещения  $\pi$ -облака электроны связи в молекуле брома отталкиваются, что облегчает последующий гетеролитический разрыв связи между атомами брома. Затем положительно заряженный атом брома присоединяется к атому углерода. При этом образуется новая связь за счёт  $\pi$ -электронной пары. По этой причине другой атом углерода приобретает положительный заряд, у него образуется вакантная (свободная) орбиталь. Такой процесс приводит к образованию нестойкого промежуточного продукта –  $\sigma$ -комплекса, который представляет собой карбкатион:



Атака карбкатиона нуклеофильной частицей – ионом хлора ( $\text{Cl}^-$ ) приводит к образованию продукта реакции 1,2-дихлорэтана:

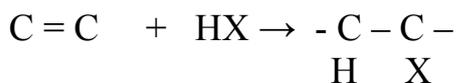


Алкены легко реагируют с галогенами, образуя дигалогениды, содержащие атомы галогена у соседних атомов углерода. По такому механизму протекает и бромирование алкенов, реакция сопровождается обесцвечиванием бромной воды, поэтому данную реакцию считают качественной реакцией на кратную связь:



По лёгкости присоединения к алкенам галогены можно расположить в ряд:  $\text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$ .

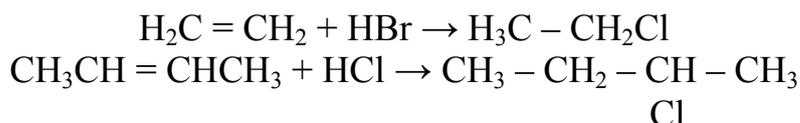
II. Присоединение галогеноводородов. Галогеноводороды легко присоединяются к алкенам, образуя моногалогенопроизводные. Общая схема реакции:



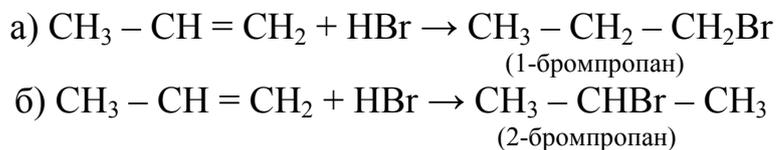
где X = Cl, Br, I.

По лёгкости присоединения галогеноводороды располагаются в ряд: HCl > HBr > HI.

В случае симметрично построенных алкенов не имеет значения, к какому из атомов углерода присоединяется атом водорода, а к какому атом галогена:



Если же алкен несимметричный, то возможно образование разных продуктов:



Экспериментальные данные показали, что образуется 2-бромпропан. Русский химик В.В. Марковников объяснил этот экспериментальный факт и сформулировал правило, носящее имя В.В. Марковникова. Оно гласит:

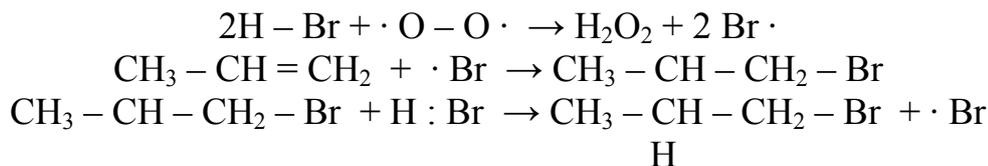
атом водорода из молекулы галогеноводорода присоединяется к тому атому углерода двойной связи, который содержит большее число атомов водорода (т.е. к более гидрогенизированному атому углерода).

В настоящее время правило Марковникова объясняется с позиций электронного строения молекул веществ. На присоединение атомов водорода и галогена к алкену оказывают влияние два фактора: статический и динамический.

Статический фактор определяется распределением электронной плотности в нереагирующей молекуле. Например, в пропене радикал CH<sub>3</sub> - подаёт электронную плотность от себя (положительный индуктивный эффект +I). За счёт этого эффекта поляризуется π-связь и атомы углерода при двойной связи становятся разноимённо заряженными. Поэтому при образовании σ-комплекса атом водорода присоединяется к отрицательно заряженному атому углерода, что находится в полном соответствии с правилом Марковникова. Приведём схему образования π-комплекса, σ-комплекса и продукта реакции:



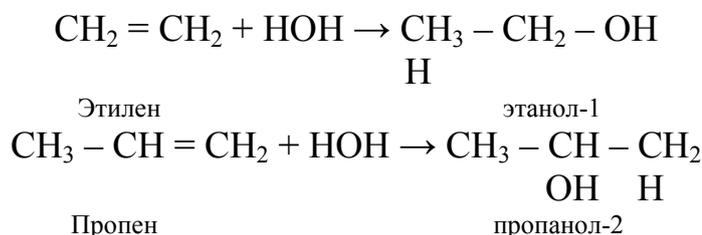
пространственно более доступному атому углерода, образуя в соответствии с общим принципом более устойчивый вторичный радикал:



Ещё раз подчеркнём, что из всех галогеноводородов лишь бромоводород обнаруживает перекисный эффект.

### III. Присоединение воды (реакция гидратации).

Вода присоединяется к алкенам в присутствии минеральных кислот и продуктом реакции являются спирты. Реакции протекают по правилу Марковникова.



### IV. Гидрирование алкенов.

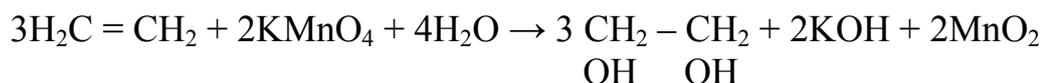
При встряхивании алкена с водородом под невысоким давлением и в присутствии небольших количеств катализатора (Ni, Pt, Pd) алкены количественно превращаются в алканы с тем же углеродным скелетом. Например:



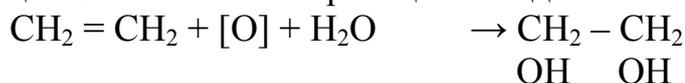
## Реакции окисления

### 1. Окисление перманганатом калия.

Алкены окисляются водными растворами  $\text{KMnO}_4$  лабощелочной среде. Фиолетовый раствор меняет окраску, выделяется коричневый осадок ( $\text{MnO}_2$ ) и образуются двухатомные спирты (гликоли). Эта реакция носит имя открывшего её русского химика Е.Е. Вагнера (1888 г.). Реакцию используют как качественную реакцию для обнаружения двойной связи.

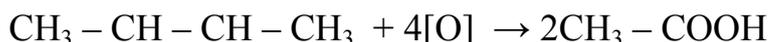
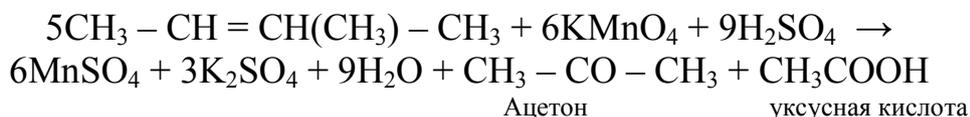


Органические соединения при окислении образуют наряду с основными продуктами ещё и ряд побочных, поэтому в органической химии сложилась традиция записывать эти реакции в виде схем:

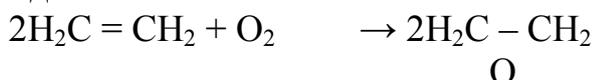


Символ [O] обозначает процесс окисления, [H] – процесс восстановления.

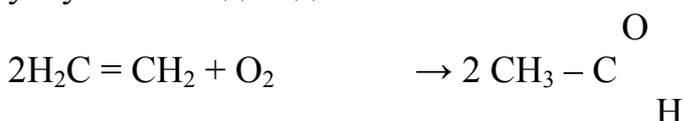
При окислении алкенов перманганатом калия в кислой среде происходит разрыв двойной связи. В этих условиях из алкена образуются карбоновые кислоты и кетоны. Например: окисление 2-метил-2-бутена в кислой среде перманганатом калия приводит к образованию уксусной кислоты и кетона:



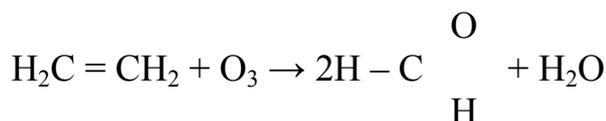
2. Окисление кислородом в присутствии серебряного катализатора приводит к образованию эпоксидов:



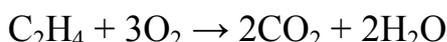
3. В промышленности проводят каталитическое окисление этиленовых углеводородов. В качестве катализаторов используют смеси двух солей – хлорида палладия и хлорида меди (II). Так, например, из этилена получают уксусный альдегид:



4. При окислении алкенов озоном происходит разрыв двойной связи, например:



5. Горение алкенов (нерегулируемое окисление):

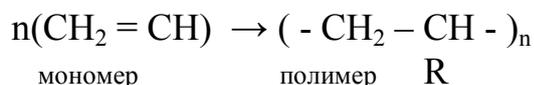


6. Полимеризация.

Полимеризация – это процесс образования высокомолекулярных веществ (полимеров) путём соединения молекул низкомолекулярного вещества (мономера), протекающий без изменения химического состава и не сопровождающийся образованием побочных продуктов.

Если при получении полимера выделяются побочные вещества ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ), то такой процесс называют поликонденсацией.

Алкены полимеризуются в присутствии активных свободных радикалов или металлоорганических соединений (катализаторы К.Циглера и Дж. Натта):



Образующиеся продукты называются полимерами.

Полимерами называют вещества с очень высокой относительной молекулярной массой, молекулы которых состоят из большого числа повторяющихся структурных фрагментов.

Эти фрагменты называют элементарным звеном полимера. Число элементарных звеньев в макромолекуле называют степенью полимеризации. Однако в полимере макромолекулы имеют разный размер и разную относительную молекулярную массу, поэтому принято для высокомолекулярных соединений говорить о средней молярной массе. В физико-химии высокомолекулярных веществ молярную массу полимеров определяют разными методами: измеряя вязкость, осмотическое давление и т.д.

## ЛЕКЦИЯ № 4

## АЛКАДИЕНЫ

## БУТАДИЕН-1,3

Бутадиен-1,3 – представитель диеновых углеводородов, в которых имеются две двойные связи. Общая формула диеновых углеводородов  $C_nH_{2n-2}$ . По международной номенклатуре в названиях диеновых появляется окончание – **диен**. Положения двойных связей указывают соответствующими цифрами  $C^1H_2 = C^2H - C^3H = C^4H_2$  (Бутадиен-1,3). Возможна изомерия двойной связи и углеродного скелета. Изучение строения бутадиена-1,3 позволило установить следующее его строение.

Все четыре атома углерода в молекуле бутадиена-1,3 находятся в состоянии  $sp^2$ -гибридизации. Все эти атомы лежат в одной плоскости и составляют  $\sigma$ -скелет молекулы (см. рисунок). Негибридизованные  $p_z$  – орбитали каждого атома углерода расположены перпендикулярно этой плоскости и параллельно друг другу. Это создаёт условия для их взаимного перекрывания. Перекрывание этих орбиталей происходит не только между атомами С-1 и С-2 и С-3 и С-4, но и частично между атомами С-2 и С-3. При перекрывании четырёх  $p_z$ -орбиталей происходит образование единого  $\pi$ -электронного облака, т.е. сопряжение двух двойных связей.

Рис.

Сопряжение это образование единого электронного облака в результате взаимодействия негибридизованных  $p_z$ - орбиталей в молекуле с чередующимися двойными и одинарными связями. В сопряженной системе  $\pi$ -электроны уже не принадлежат определённым связям, они *делокализованы* (размазаны) по всей молекуле. Делокализация  $\pi$ -электронов в системе приводит к понижению энергии, т.е. при делокализации электронов энергия выделяется. Такие молекулы более устойчивы, чем системы с изолированными двойными связями. Объясняется это тем, что энергия таких молекул ниже. Так, при сопряжении в молекуле бутадиена-1,3 выделяется 15 кДж/моль энергии. В результате делокализации электронов, образования сопряженной системы происходит частичное выравнивание длин связей. В молекуле бутадиена-1,3 нет классических одинарных и двойных связей. Длина связей между С-1 и С-2, а так же между С-3 и С-4 равна 0,135 нм;

длина связи между С-2 и С-3 равна 0,146 нм. (Сравните: длина связей С – С в алканах равна 0,154 нм, а в этилене С = С равна 0,133 нм).

Химические свойства. Для алкадиенов характерны обычные реакции присоединения {или реакции электрофильного присоединения ( $A_E$ )} свойственные алкенам. Особенность алкадиенов в том, что две двойные связи в их молекулах функционируют как единое целое, поэтому реакции присоединения могут протекать в двух направлениях: а) к одной из двойных связей (1,2 присоединение); б) в крайних положениях сопряженной системы с образованием новой двойной связи (1,4 присоединение). Приведём примеры:

а) присоединение 1,2:

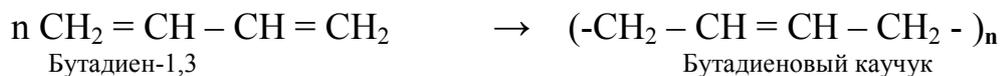


б) присоединение 1,4:



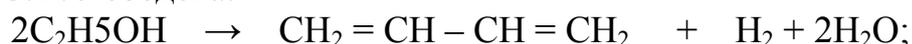
Преимущественное протекание реакции по тому или иному пути зависит от конкретных условий проведения реакции. Например, если реакция гидрирования протекает с водородом в присутствии платины, то идёт 1,2 присоединение и получается бутен-1. Если же источником водорода служит спирт + натрий, то проходит 1,4 присоединение и получается бутен-2.

Важнейшим свойством диеновых является их способность к полимеризации:

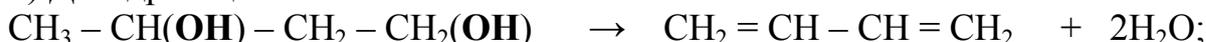


Способы получения.

а) Способ С.В. Лебедева:



б) Дегидратация гликолей:



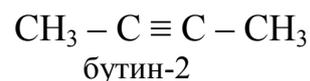
## АЛКИНЫ

Алкинами называются ненасыщенные углеводороды, имеющие в своём составе одну тройную связь.

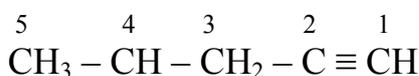
Общая формула алкинов  $C_nH_{2n-2}$ . Алкины, как и алкены и алкадиены, относятся к ненасыщенным углеводородам, поскольку не все валентности атомов углерода насыщены атомами водорода.

**Номенклатура.** Тривиальное название первого члена гомологического ряда алкинов – ацетилен  $HC \equiv CH$ . Поэтому алкины часто называют ацетиленовыми углеводородами и рассматривают как продукты замещения атомов водорода в ацетилене на углеводородные радикалы, например метилацетилен ( $CH_3 - C \equiv CH$ ).

По номенклатуре ИЮПАК наличие тройной связи в молекуле обозначается суффиксом -ин, который заменяет суффикс -ан в названии соответствующего алкана.



Главную углеродную цепь, обязательно включающую тройную связь, нумеруют так, чтобы атомы, связанные тройной связью, получили наименьшие номера.



**Изоиерия.** Структурная изомерия алкинов, как и алкенов, обусловлена строением углеродной цепи и положением в ней тройной связи. Например:

### СТРОЕНИЕ ТРОЙНОЙ СВЯЗИ

Два атома углерода, связанные тройной связью, находятся в состоянии *sp*-гибридизации. Каждый такой атом имеет две *sp*-гибридные орбитали, расположенные под углом  $180^\circ$ . За счёт осевого перекрывания одной из этих

орбиталей атом углерода образует  $\sigma$ -связь с другим атомом углерода, а за счёт второй  $sp$ -гибридной орбитали –  $\sigma$ -связь с атомом водорода (см. рисунок).  $\sigma$ -Скелет молекулы имеет линейное строение.

Оставшиеся негибридизованными  $p_y$ - и  $p_z$ -орбитали каждого атома углерода расположены под углом  $90^\circ$  одна к другой. При боковом перекрывании этих орбиталей с соответствующими  $p$ -орбиталями другого  $sp$ -гибридизованного атома углерода образуются две  $\pi$ -связи, расположенные в двух взаимно перпендикулярных плоскостях (см. рис.):

Таким образом, тройная связь образуется из трёх пар обобществлённых электронов, т.е. это шестиэлектронная связь. Она представляет собой сочетание одной  $\sigma$ - и двух  $\pi$ -связей. Тройная связь симметрична относительно оси  $\sigma$ -связи, а  $\pi$ -электронное облако тройной связи имеет вид цилиндра, охватывающего оба атома углерода (см. рис.):

Отличительной чертой тройной связи является высокая насыщенность электронами межатомного пространства. Это приводит к стягиванию положительно заряженных ядер и сближению атомов углерода. Длина тройной связи 0,120 нм, т.е. она короче двойной (0,133 нм) и одинарной (0,154 нм). Энергия тройной связи составляет 828 кДж/моль (напомним, что энергия двойной связи 606 кДж/моль, а одинарной – 347 кДж/моль).

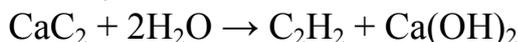
Следствием  $sp$ -гибридизации атомов углерода в ацетилене является их повышенная электроотрицательность (электроотрицательность  $C_{sp}$  равна 3,2). Поэтому связь  $\equiv C - H$  сильно поляризована, атом водорода может отрываться в виде протона, а ацетилен и алкины с концевой тройной связью способны образовывать соли (соединения проявляют кислотные свойства).

## СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ АЛКИНОВ

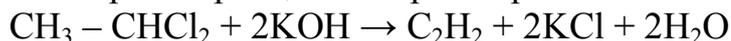
1. Термическое разложение метана без доступа воздуха, удаляя ацетилен из сферы реакции:



2. Гидролизом карбида кальция:



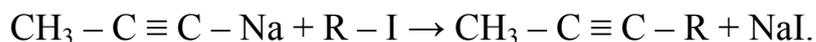
3. Из дигалогеналканов, содержащих галоген при одном углеродном атоме, действием спиртового раствора щелочи при нагревании:



4. Дегидрирование алканов и алкенов в присутствии катализатора (Ni):



5. Гомологи ацетилена можно получить действием галогеналканами на ацетилениды:

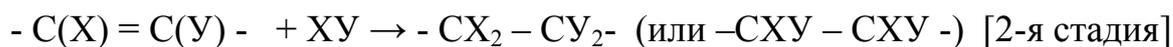


## ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛКИНОВ

Химические свойства алкинов определяются наличием в их молекулах тройной связи.  $\pi$ -Электронная плотность тройной связи является объектом атаки электрофильной частицей, и поэтому алкины склонны к реакциям электрофильного присоединения.

Реакции присоединения для алкинов протекают медленнее, чем для алкенов. Это объясняется тем, что  $\pi$ -электронная плотность тройной связи расположена более компактно, чем в алкенах, и поэтому менее доступна для взаимодействия с различными реагентами.

Реакции присоединения в алкинах идут в две стадии. После присоединения одной молекулы реагента образуется замещённый алкен, а затем по двойной связи присоединяется вторая молекула реагента и образуется замещённый алкан:



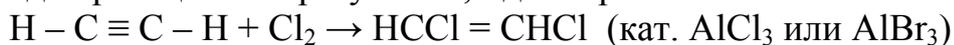
I. Рассмотрим важнейшие реакции электрофильного присоединения.

1. Гидрирование.

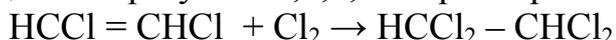


## 2. Галогенирование.

Первая стадия реакции – образуется 1,2-дихлорэтен:



Вторая стадия реакции – образуется 1,1,2,2-тетрахлорэтан:

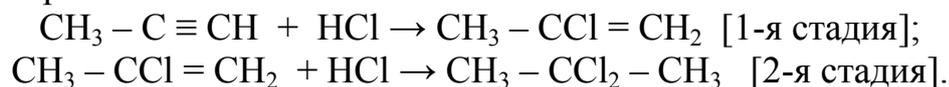


Присоединение брома (обесцвечивание бромной воды) является качественной реакцией на тройную (как и на двойную) связь.

## 3. Гидрогалогенирование.



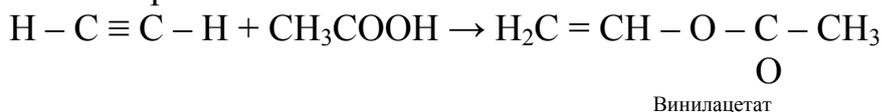
Присоединение реагентов типа НХ к несимметричным алкинам протекает по правилу Марковникова.



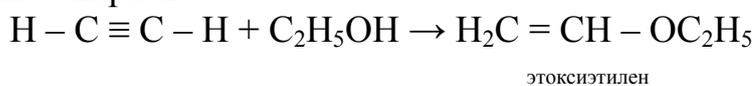
На первой стадии образуется 2-хлорпропен, а на второй – 2-хлорпропан.

Для алкинов возможны и реакции нуклеофильного присоединения. sp-Гибризованный атом углерода в алкинах обладает высокой электроотрицательностью, поэтому для алкинов характерны реакции присоединения некоторых нуклеофильных реагентов, которые не реагируют с алкенами. Рассмотрим их.

## 4. Присоединение карбоновых кислот.



## 5. Присоединение спиртов.



6. Присоединение циановодорода. Эта реакция позволяет удлинять углеродную цепь.

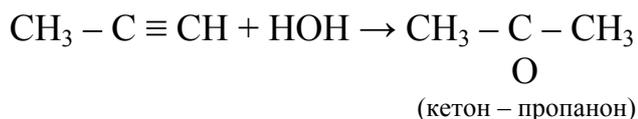


## 7. Присоединение воды (реакция М.Г. Кучерова).



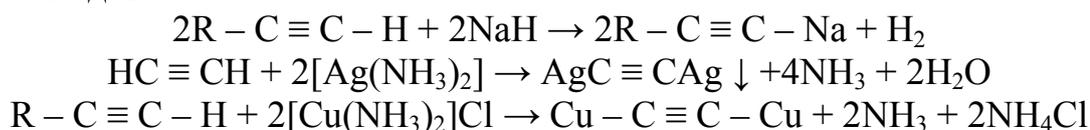
Полученный уксусный альдегид можно окислить до кислоты или восстановить до спирта.

Реакция присоединения воды гомологами ацетиленом идёт по правилу Марковникова:



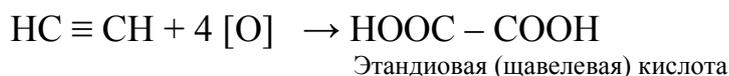
## II. Реакции замещения.

Алкины могут проявлять слабые кислотные свойства, так ацетилен и алкины, имеющие тройную связь на конце молекулы способны взаимодействовать со щелочными металлами и некоторыми солями тяжелых металлов с замещением атомов водорода при тройной связи с образованием ацетиленидов:



## III. Реакции окисления.

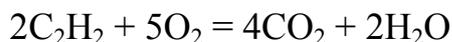
8. Под действием окислителей ацетилен окисляется до двухосновной карбоновой кислоты (щавелевой). Если в качестве окислителя использовать раствор  $\text{KMnO}_4$ , то реакция сопровождается обесцвечиванием окислителя и может служить для качественного обнаружения алкинов.



В более жестких условиях гомологи ацетиленом окисляются с разрывом углеродной цепи по тройной связи с образованием карбоновых кислот:



9. Алкины горят с выделением большого количества тепла. Горение ацетиленом используется при сварке металлов.



## IV. Реакции полимеризации.

Для ацетиленом характерны реакции:

