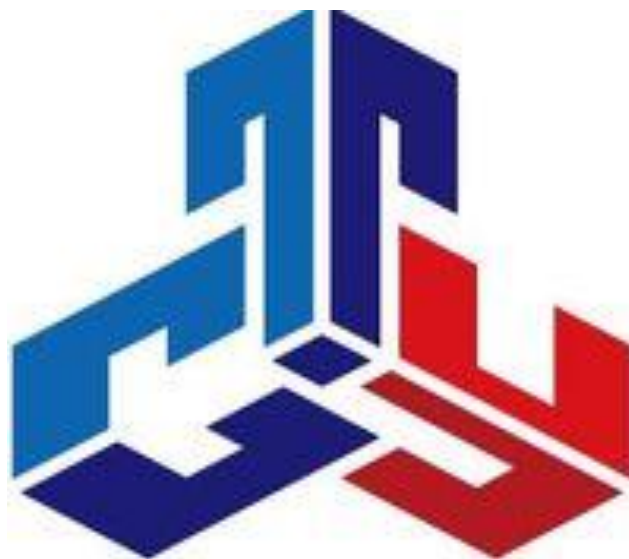


СОВРЕМЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ



ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

АЦИКЛИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ. ЦИКЛОАЛКАНЫ

Учебное пособие

для студентов направления «Химические технологии»

Рязань 2018

УДК 547
ББК24.23
О 64

Органическая химия

Ациклические углеводороды. Циклоалканы. Учебное пособие/ сост.
Габибов М.А., Никулин А.В.

Совр. техн. универ-т. – Рязань, 2018. – 34 с. – 50 экз.

Рецензент: нач. лаб. ЗАО «РНПК», к.х.н., доц. Царева А.В.

Рассматриваются основные вопросы строения и реакционной способности, типичные реакции и основные способы получения алканов, циклоалканов, алкенов, диенов, алкинов. По указанным разделам приведены контрольные работы.

Учебное пособие предназначено для студентов-заочников химико-технологических специальностей, а также может быть рекомендовано для студентов дневной формы обучения

Учебное пособие предназначено для студентов, обучающихся по направлению подготовки «Химические технологии»

*Печатается по решению Ученого Совета
Современного технического университета.*

УДК 547
ББК24.23
О 64

© М.А.Габибов, А.В. Никулин
© Современный технический университет, 2018

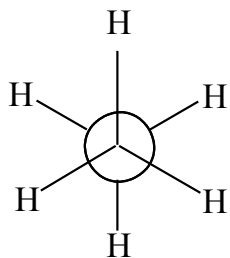
1. АЛКАНЫ

Алканами называются углеводороды с открытой цепью, имеющие общую формулу C_nH_{2n+2} и содержащие только простые углерод-углеродные связи. Алканы образуют гомологический ряд, в котором каждый член отличается от предыдущего на постоянную структурную единицу $-(CH_2)-$, называемую *гомологической разностью*.

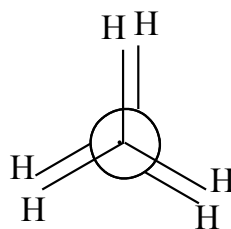
Изомеры - это соединения, имеющие одинаковый состав, но различное строение и вследствие этого разные физико-химические свойства. Существуют структурные и пространственные изомеры. Структурные изомеры отличаются друг от друга способом связывания атомов. Пространственные изомеры - это соединения, имеющие одинаковый способ связывания атомов, но различное расположение атомов и групп в пространстве.

Атом углерода в метане находится в sp^3 - гибридном состоянии. Гибридные орбитали имеют большую степень направленности, чем негибридизованные s - и p - орбитали, и в результате большего перекрывания с орбиталями соседнего атома дают более прочные σ -связи; sp^3 -гибридные орбитали эквивалентны, направлены к вершинам правильного тетраэдра, угол между орбиталями $109,5^\circ$, это обеспечивает минимальное отталкивание между ними. Экспериментальные данные подтверждают: метан имеет тетраэдрическую структуру, все связи углерод - водород одинаковой длины - $10,9 \times 10^{-2}$ нм. Для разрыва $C-H$ связи в метане требуется 102 ккал/моль (427×10^3 Дж/моль).

В молекуле этана σ -связь между атомами углерода H_3C-CH_3 обладает цилиндрической симметрией. Поэтому в молекуле этана две метильные группы вращаются вокруг углерод - углеродной связи почти свободно. При этом возможны различные расположения атомов в пространстве, называемые *конформациями*. Потенциальная энергия молекулы минимальна для заторможенной конформации и максимальна - для заслоненной.



заторможенная
конформация



заслоненная
конформация

Избыток энергии заслоненной конформации 3 ккал/моль (12.56×10^3 Дж/моль) появляется вследствие отталкивания электронных облаков углерод - водородных связей в тот момент, когда они проходят мимо друг друга (рис. 1.1).

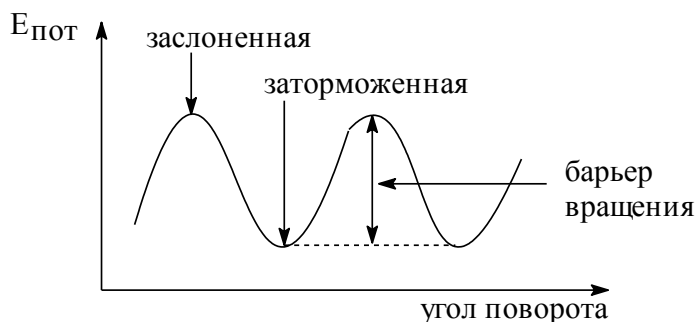


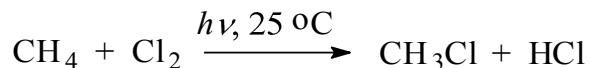
Рис. 1.1. Энергетический профиль вращения вокруг связи углерод - углерод

1.1. Химические свойства

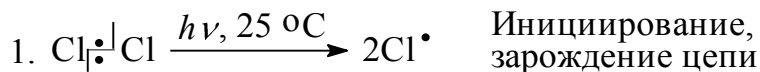
Химические свойства алканов определяются их строением. В молекулах алканов ковалентные связи малополярные и слабополяризуемые. Поэтому они нечувствительны к ионным реагентам, инертны по отношению к кислотам, основаниям, окислителям. Наиболее характерным свойством алканов является радикальное замещение незаряженного атома водорода при действии незаряженных радикальных реагентов.

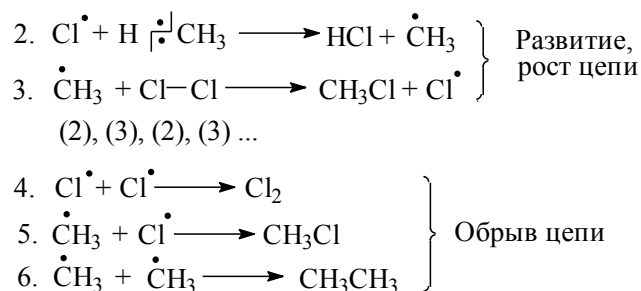
Галогенирование. Замещение водородных атомов на галогены – одна из наиболее характерных реакций предельных углеводородов. Алканы реагируют со всеми галогенами. Со свободным фтором реакция идет со взрывом. Возможны взрывы и в реакциях с хлором. В случае иода процесс ограничен равновесием, так как иодистый водород восстанавливает образующиеся иодистые алкилы.

Галогенирование метана. Хлорирование метана происходит при освещении ультрафиолетовым светом или при повышенной температуре.



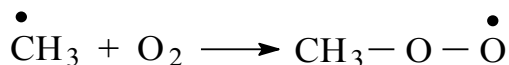
Механизм реакции:





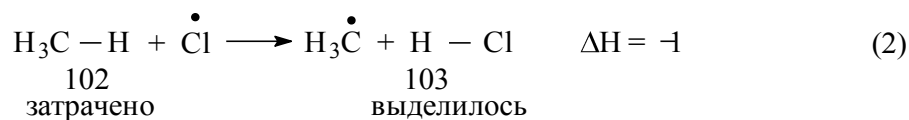
На первой стадии молекула хлора распадается на два атома - гомолитический разрыв связи (стадия 1). Атом или группа атомов, имеющие неспаренный электрон, называются **свободными радикалами**. Атом хлора очень реакционноспособен, так как стремится получить электрон для завершения электронной оболочки. При столкновении с молекулой метана он вырывает атом водорода с его электроном, образуется новый радикал $\text{CH}_3\cdot$ (стадия 2), который также стремится завершить электронную оболочку и реагирует с молекулой хлора, что приводит к образованию хлористого метила и атома хлора (стадия 3). Реакции 2 и 3 повторяются. Одна реакция инициирования вызывает последовательность реакций, в каждой из которых регенерируется реакционноспособная частица - радикал. Такой механизм называется **радикально-цепным**.

Скорость цепной реакции сильно снижается в присутствии соединений, которые могут взаимодействовать с радикалами и превращать их в мало реакционноспособные частицы. Такие вещества называют **ингибиторами**. Например, кислород действует как ингибитор.

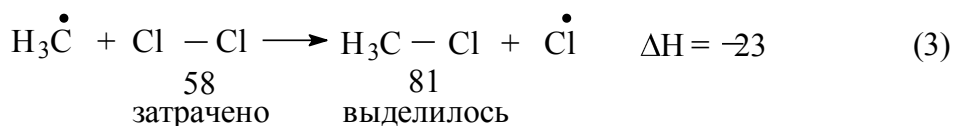


Радикал $\text{CH}_3\text{OO}\cdot$ значительно менее реакционноспособен, чем радикал $\text{CH}_3\cdot$, и не может продолжать цепь.

В свободнорадикальных процессах, протекающих без участия заряженных частиц, фактором, определяющим легкость протекания реакции, является различие в энергиях разрываемых и образующихся связей. В реакции (2) расходуется 102 ккал/моль (427×10^3 Дж/моль) на разрыв связи С-Н в метане и выделяется 103 ккал/моль (431×10^3 Дж/моль) при образовании молекулы Н-Сl. Тепловой эффект реакции (2) составляет минус 1 ккал/моль (4.187×10^3 Дж/моль), следовательно, реакция слабо экзотермична.



Аналогичным образом, тепловой эффект реакции (3) составляет минус 23 ккал/моль (96.3×10^3 Дж/моль).



Таким образом, реакция (3) более экзотермична, чем реакция (2).

Для того чтобы произошла реакция между атомом хлора и молекулой метана необходимо, чтобы частицы столкнулись, в момент столкновения были ориентированы соответствующим образом и имели определенный минимум энергии. Минимальное количество энергии, необходимое для того чтобы осуществлялось превращение, называется **энергией активации (E_a)**.

Если при столкновении частиц в потенциальную энергию превращается достаточное для реакции количество кинетической энергии, начинается перестройка электронных оболочек частиц - достигается переходное состояние (ПС): связь углерод - водород растянута, но еще не разорвана, а связь водород - хлор начала образовываться, но еще не образовалась (рис. 1.2). Возникшие в результате реакции частицы $\text{CH}_3\cdot$ и HCl разлетаются, их потенциальная энергия превращается в кинетическую (рис. 1.2).

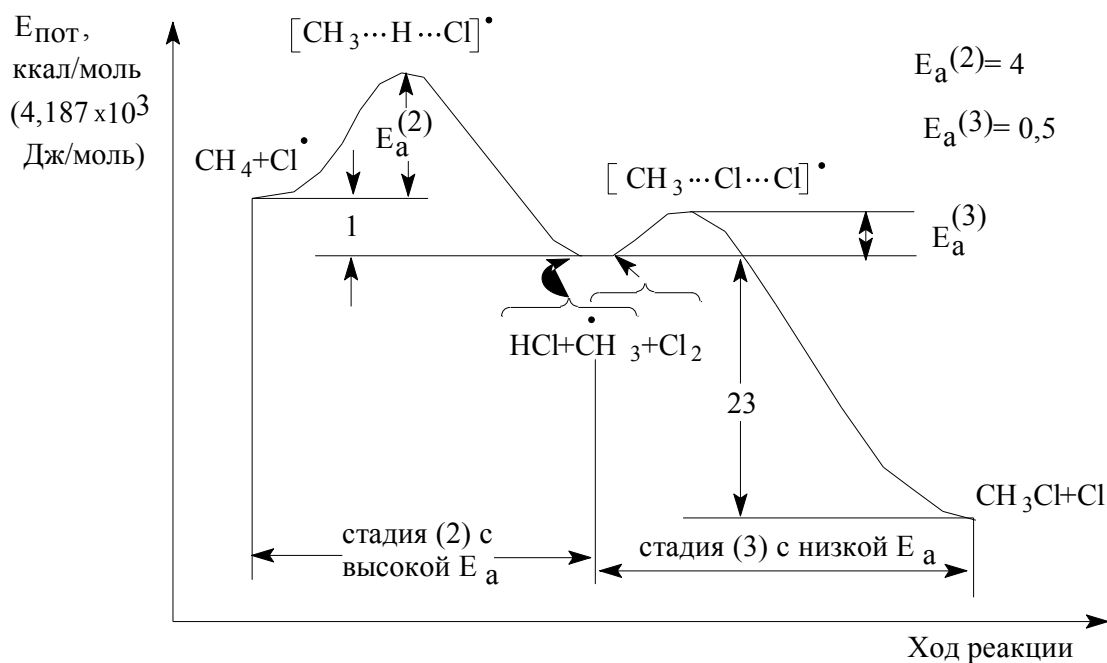


Рис. 1.2. Энергетическая диаграмма стадий роста цепи при хлорировании метана. Стадия (2) - с высокой энергией активации, медленная; стадия (3) - с низкой энергией активации, быстрая

Аналогичным образом можно рассчитать тепловые эффекты стадий роста цепи в процессе бромирования метана (рис. 1.3). В свободнорадикальных реакциях углеводородов **энергия активации уменьшается с увеличением экзотермичности**. Стадия образования алкильного радикала (2) протекает с более высокой энергией активации, является **медленной и определяет скорость реакции в целом**.

Неодинаковая реакционная способность галогенов по отношению к метану обусловлена различием в значениях энергий активации стадии (2). Величина E_a изменяется параллельно с изменением энтальпии.

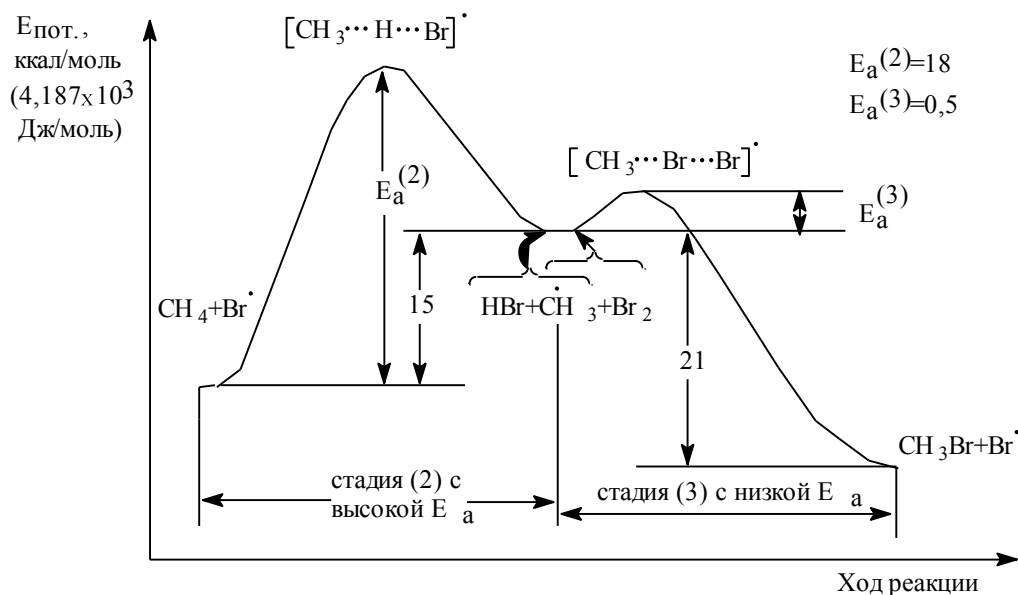
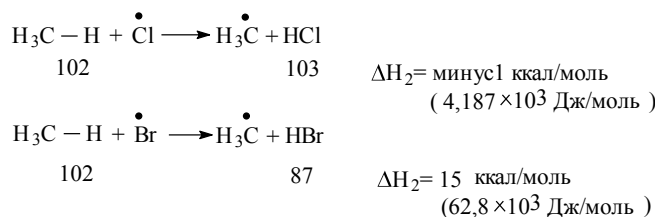


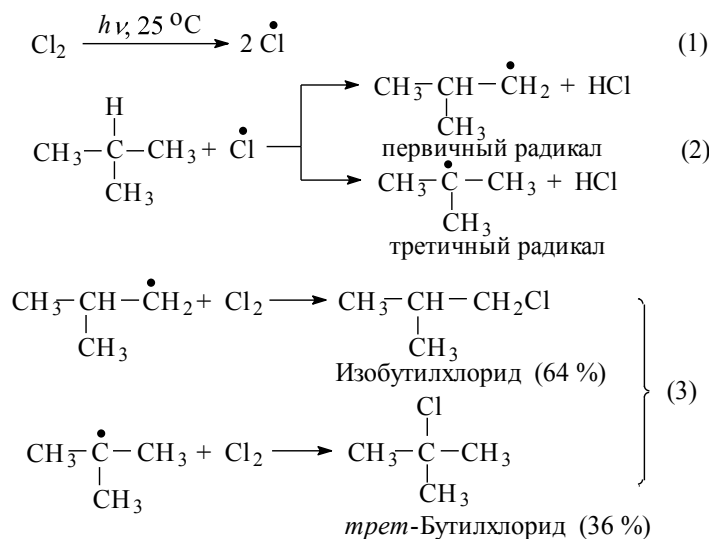
Рис. 1.3. Энергетическая диаграмма стадий роста цепи при бромировании метана. Стадия (2) - с высокой энергией активации, медленная; стадия (3) - с низкой энергией активации, быстрая

Поскольку в каждом случае происходит разрыв одной и той же связи $\text{H}_3\text{C}-\text{H}$, различия в ΔH отражают различия в энергиях водород - галоген. Следовательно, реакционная способность галогена по отношению к метану зависит от прочности связи галоген - водород.



Отщепление водорода очень реакционноспособным атомом хлора имеет низкую энергию активации. Переходное состояние достигается рано: связь углерод - водород очень мало изменена, атом углерода почти тетраэдрический, переходное состояние близко к исходным веществам. Реакция с высокой энергией активации между мало реакционноспособным бромом и метаном характеризуется поздним, т.е. близким к конечным веществам, переходным состоянием: связь углерод - водород почти разорвана, метильная группа приобрела в значительной степени характер свободного радикала, углерод имеет почти тригональную структуру.

Галогенирование высших алканов протекает по такому же механизму, как и галогенирование метана.



Образующийся в стадии инициирования (1) атом хлора в медленной стадии развития цепи (2) атакует первичный или третичный атомы водорода. При этом образуются соответственно первичный или третичный углеводородные радикалы, которые далее взаимодействуют с хлором продолжая цепь (3).

Затем (2), (3), (2), (3)...

Далее следуют стадии обрыва цепи.

В изобутане первичных атомов водорода в девять раз больше, чем третичных. Если бы все атомы водорода обладали одинаковой реакционной способностью, то изобутилхлорид и третбутилхлорид образовались бы в соотношении 9:1. Экспериментальные данные дают соотношение 9:5. Это означает, что для отрыва третичного атома водорода требуется меньше энергии, чем для отрыва первичного, т.е. третичный радикал образуется легче, чем первичный. Подобным образом сравнение количеств изомеров, образующихся при хлорировании алканов, содержащих первичные и вторичные атомы водорода, позволяет сделать вывод о том, что вторичный радикал образуется легче, чем первичный. Следовательно, **легкость образования радикалов изменяется в порядке: третичный > вторичный > первичный > •CH₃.**

Сопоставление энергий, необходимых для отрыва третичного, вторичного, первичного и H–CH₃ атомов водорода от молекулы R–H, показывает: для отрыва третичного атома водорода требуется меньше энергии, чем для отрыва вторичного и т.д. Это означает, что устойчивость третичного радикала по отношению к его родоначальному углеводороду выше устойчивости вторичного радикала и т.д. Отсюда выводим **ряд устойчивости радикалов: третичный > вторичный > первичный > •CH₃.**

Легкость образования радикалов соответствует порядку изменения устойчивости радикалов. **Чем устойчивее радикал, тем легче он образуется.**

Различная устойчивость радикалов обусловлена делокализацией неспаренного электрона в результате его взаимодействия с электронами С–Н-связей соседних атомов углерода.

Бромирование протекает *с высокой избирательностью*, относительные скорости замещения первичного, вторичного и третичного атомов водорода имеют такие значения: **1:82:1600**. При атаке молекулы углеводорода малореакционноспособным атомом брома переходное состояние достигается поздно, оно имеет радикальный характер. Факторы, стабилизирующие свободные радикалы, в такой же степени стабилизируют переходные состояния, а это означает, что различие в энергиях активации и скоростях образования первичного, вторичного и третичного радикалов достаточно большое.

При атаке молекулы углеводорода реакционноспособным атомом хлора переходное состояние достигается рано, алкильная группа имеет незначительный свободнорадикальный характер. Факторы, стабилизирующие радикалы, не проявляются в заметной степени в переходном состоянии, следовательно, различие в энергиях активации и скоростях образования первичного, вторичного и третичного невелико (*относительные скорости 1:3,8:5*). Реакция протекает с низкой степенью селективности.

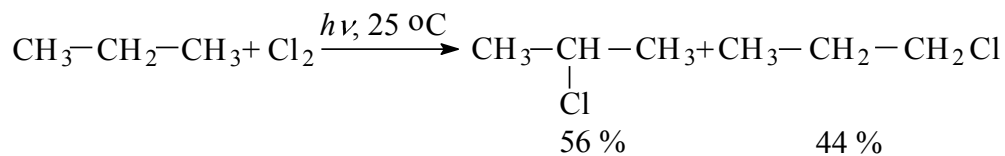
Чем меньше реакционная способность реагента, тем больше его избирательность.

Расчет состава продуктов галогенирования алканов.



Общая активность первичных атомов водорода равна $1 \times 6 = 6$, вторичных составляет $3,8 \times 4 = 15,2$. Активность всех атомов водорода равна $6 + 15,2 = 21,2$ и принимается за 100 %. Массовая доля 1-хлорбутана в продуктах реакции составляет $6 : 21,2 \times 100 = 28,3$ %, массовая доля 2-хлорбутана равна $15,2 : 21,2 \times 100 = 71,7$ %.

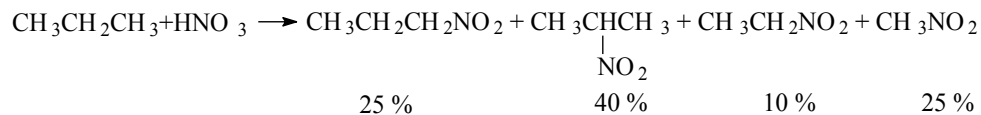
Расчет относительной реакционной способности первичного и вторичного атомов водорода:



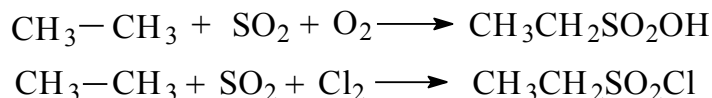
Отношение активностей первичного и вторичного атомов водорода $44/6 : 56/2 = 7,33/28 = 1/3,8$.

Нитрование алканов проводится при повышенной температуре с использованием в качестве нитрующего агента разбавленной азотной кислоты или окислов азота.

Реакция протекает по свободнорадикальному цепному механизму. При этом образуется смесь продуктов.



Сульфоокисление и сульфохлорирование алканов протекает также по радикально-цепному механизму при облучении или в присутствии катализаторов, образующих свободные радикалы.



1.2. Способы получения

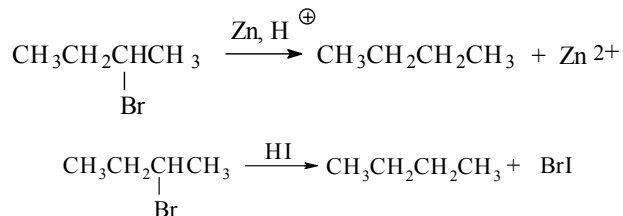
Наиболее важные методы синтеза алканов:

1.2.1. Гидрирование алкенов

Гидрирование алкенов протекает под давлением водорода в присутствии катализатора (Pt, Pd или Ni).



1.2.2. Восстановление алкилгалогенидов металлом в кислоте или иодистым водородом

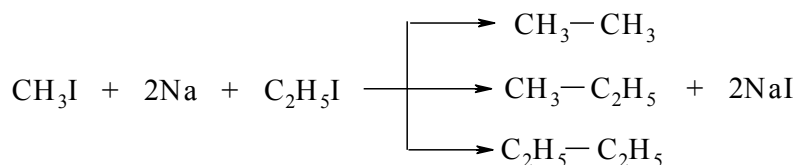


1.2.3. Реакция галогеналканов с натрием (реакция Вюрца)

Реакция Вюрца позволяет получить углеводород с большим числом атомов углерода, чем в исходном соединении.



Она пригодна для синтеза только симметричных алканов с использованием **первичных(!)** алкилгалогенидов. В случае использования в качестве исходных соединений различных галогеналканов в результате реакции получается смесь трех углеводородов:

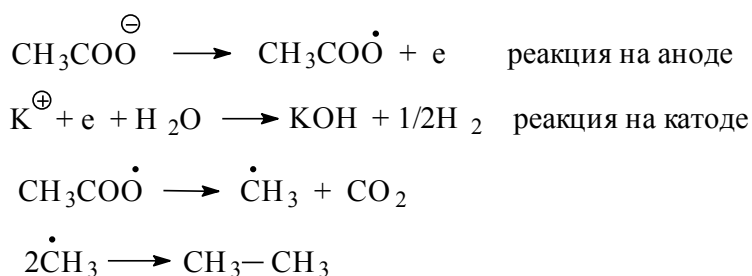


Эту смесь приходится разделять, что не всегда возможно.

Вместо натрия в этой реакции могут быть использованы и другие металлы, например магний, цинк, литий.

1.2.4. Синтез Кольбе - электролиз натриевых или калиевых солей карбоновых кислот

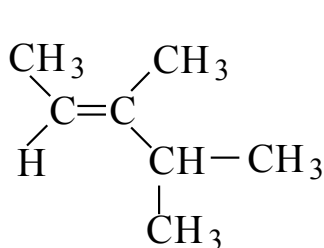
Электролиз натриевых или калиевых солей карбоновых кислот приводит также к получению симметричных углеводородов.



2. АЛКЕНЫ

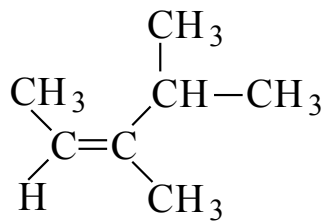
Углеводороды состава C_nH_{2n} с открытой цепью, содержащие одну двойную связь, называются *алкенами*. Простейшим углеводородом этого ряда является этилен $\text{CH}_2=\text{CH}_2$. Атом углерода в этилене находится в sp^2 -гибридном состоянии (тригональный углерод). За счет трех гибридованных орбиталей каждый атом углерода образует три σ -связи: одну - с соседним атомом углерода, две - с двумя атомами водорода. Боковое перекрывания двух $2p$ -орбиталей атомов углерода дает π -связь и делает невозможным вращение вокруг σ -связи углерод-углерод. Этим обусловлено явление *геометрической* изомерии.

Геометрические изомеры (состав и способ связывания атомов одинаков, расположение групп и атомов в пространстве различно). Для названия этих изомеров используется E,Z-номенклатура. При этом возможно использование классических *цис*- и *транс*-обозначений для определения пространственного расположения одинаковых или сходных групп относительно плоскости сравнения.



(E)-3,4-диметил-2-пентен

Одинаковые по старшинству группы расположены по разные стороны от плоскости двойной связи. В этом соединении два метильных радикала находятся в *цис*-положении.



(Z)-3,4-диметил-2-пентен

Одинаковые по старшинству группы расположены по одну сторону от плоскости двойной связи. В этом соединении два метильных радикала находятся в *транс*-положении.

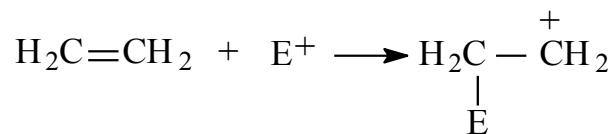
Относительное старшинство заместителей при каждом атоме углерода с двойной связью определяется по атомному номеру: Н (атомный номер - 1) - младший, С (атомный номер - 6) - старший заместитель; если атомы при углероде с двойной связью одинаковы, то рассматривается старшинство последующих атомов: - CH₃ (последующие атомы - Н, Н, Н) - младший заместитель; -CH(CH₃)₂ (последующие атомы - Н, С, С) - старший заместитель.

2.1. Химические свойства

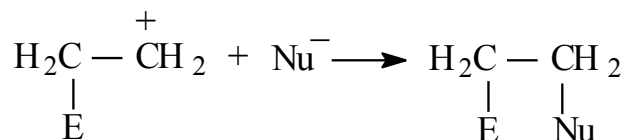
Функциональной группой в алкенах является двойная связь С=C. Характерная реакция двойной углерод-углеродной связи - **электрофильное присоединение** (электрофил - любящий электроны). При этом происходит разрыв менее прочной π-связи и образование вместо нее двух более прочных σ-связей.

Реакция электрофильного присоединения протекает в две стадии:

I стадия - медленная, присоединение электрофила E[⊕] с образованием карбокатиона.



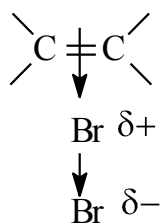
II стадия - быстрая, присоединение нуклеофила Nu (нуклеофил - любящий ядро).



По такому механизму протекает реакция присоединения галогеноводородов HCl, HBr, HI. Порядок увеличения реакционной способности галогеноводородов по отношению к алкенам совпадает с порядком увеличения их кислотности: HCl < HBr < HI.

Для присоединения воды к алкенам необходим катализатор - сильная минеральная кислота, которая дает протон H[⊕] - электрофил, а нуклеофилом является вода (H₂O) за счет неподеленной пары электронов на атоме кислорода. Подобным образом с алкенами реагирует спирт (ROH), который также имеет неподеленную электронную пару на атоме кислорода. В реакции с серной кислотой быстрая стадия - взаимодействие с нуклеофилом ⁻OSO₂OH.

Присоединению хлора и брома, молекулы которых неполярны, предшествует поляризация



Под влиянием электронного облака двойной углерод-углеродной связи изменяется распределение электронной плотности в молекуле галогена. В первой медленной стадии присоединяется электрофил Br⁺, во второй - нуклеофил Br⁻.

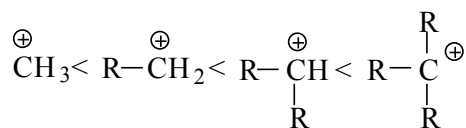
Частицы, присоединяющиеся в медленной и быстрой стадиях электрофильного присоединения, приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1

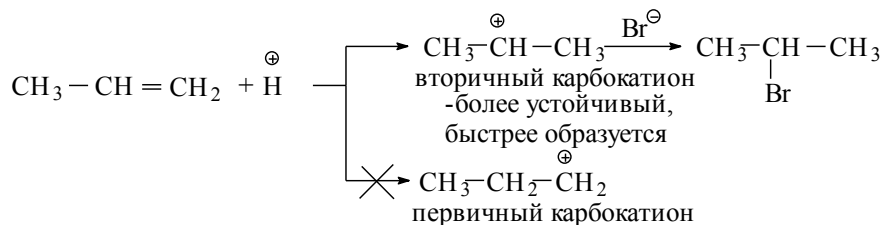
Реакции электрофильного присоединения

Реагент	Реакции присоединения				
	галоген ов	галоген- водородо в	воды	спирто в	серной кислоты
Электрофи л	Cl ⁺ Br ⁺	H ⁺	H ⁺	H ⁺	H ⁺
Нуклеофи л	Cl ⁻ Br ⁻	Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻	H ₂ O	ROH	⁻ OSO ₂ OH

Электрофильное присоединение к алкенам происходит через стадию образования *более устойчивого карбокатиона* (правило Марковникова). Ряд устойчивости карбокатионов:

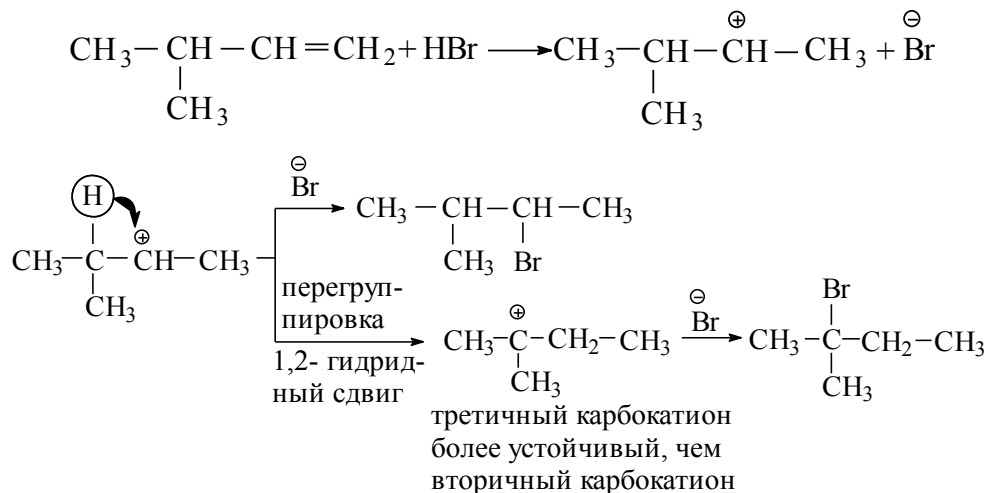


Чем устойчивее карбокатион, тем легче он образуется.



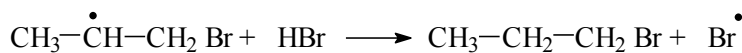
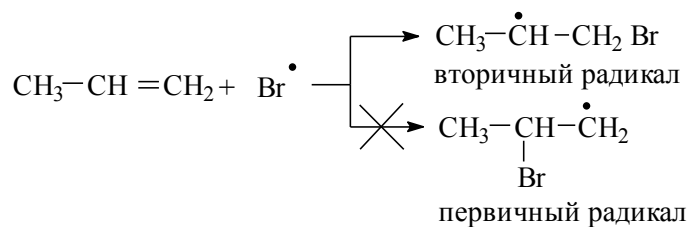
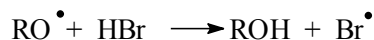
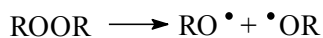
Алкильная группа проявляет электронодонорный индукционный эффект +I, подавая электроны σ -связи на положительно заряженный атом углерода. При этом она приобретает некоторый положительный заряд, а заряд на центральном атоме в некоторой степени уменьшается. **Чем больше распределен заряд в карбокатионе, тем он устойчивее.**

Реакции электрофильного присоединения сопровождаются **перегруппировками** - образующийся в первой стадии карбокатион превращается в более устойчивый.

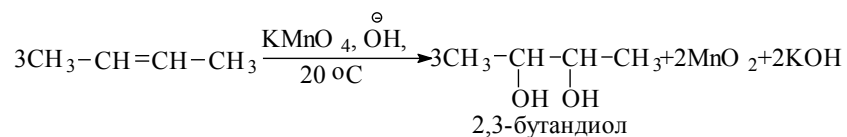


Аналогичным образом может происходить 1,2-сдвиг карбаниона CH_3^- , если в этом случае образуется более устойчивый карбокатион.

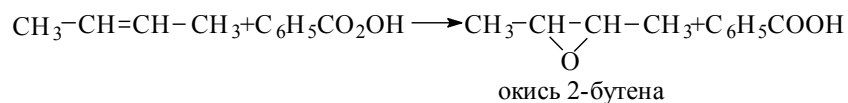
Свободно-радикальное присоединение бромоводорода (но не HCl и HJ) в присутствии пероксидов и электрофильное присоединение к алкенам происходит по общему правилу: **реакция присоединения протекает через стадию образования более устойчивой промежуточной частицы.** Различие только в том, что в первом случае на первой стадии присоединяется атом брома, во втором - H^{\oplus} .



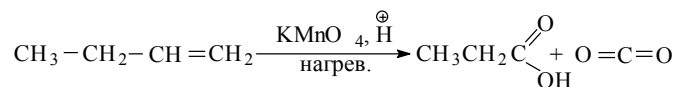
Окисление алкенов. Характер окисления алкенов зависит от используемого окислителя и условий реакции. Действие окислителя, который является электрофилом, всегда направлено в место повышенной электронной плотности - на атомы углерода, связанные двойной связью. При действии холодного раствора перманганата калия (слабый окислитель) разрывается только π -связь и образуется две σ -связи с кислородом.



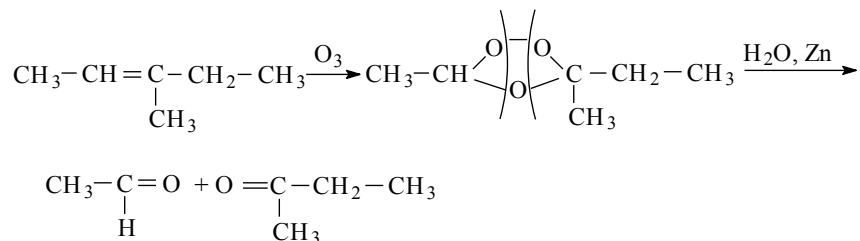
Действие другого мягкого окислителя - надкислоты - происходит также с сохранением углеродного скелета молекулы.



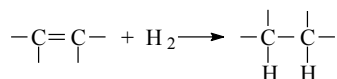
Под влиянием сильного окислителя ($\text{KMnO}_4, \text{H}^\oplus$) разрывается не только π -, но и σ -связь, разрушается углеродный скелет. В продуктах окисления все связи атомов углерода фрагмента $>\text{C}=\text{C}<$, кроме связей с соседними алкильными группами, насыщены кислородом:



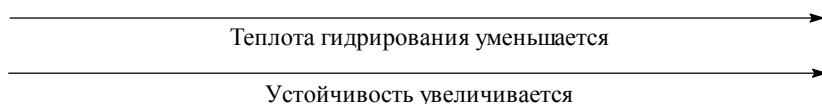
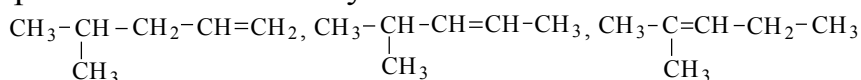
Действие озона и последующий гидролиз озонида водой (озонолиз) используется для установления структуры алкена:



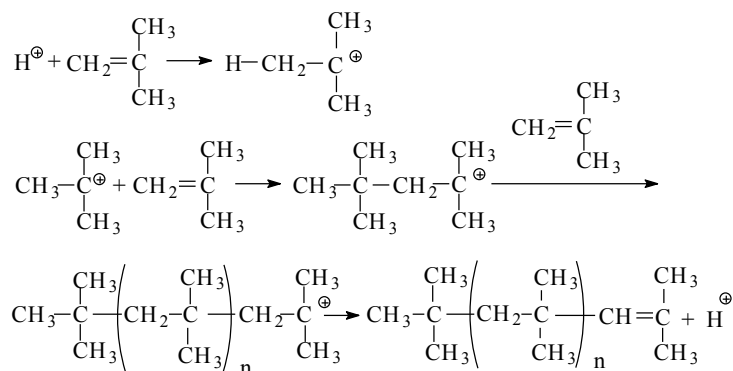
Алкены **присоединяют водород** в присутствии металлов VIII группы - платины, палладия, никеля.



Количество тепла, выделяющееся при гидрировании одного моля алкена, называется теплотой гидрирования и является мерой устойчивости алкена. Чем больше степень алкилирования углеродов при двойной связи, тем меньше теплота гидрирования и тем более устойчив алкен.

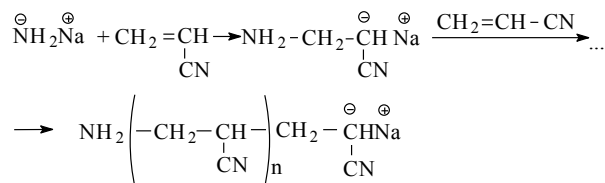
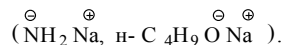


Катионная полимеризация алкенов с одним или несколькими алкилами протекает как электрофильное присоединение под действием кислот (H^\oplus , AlCl_3 , BF_3).

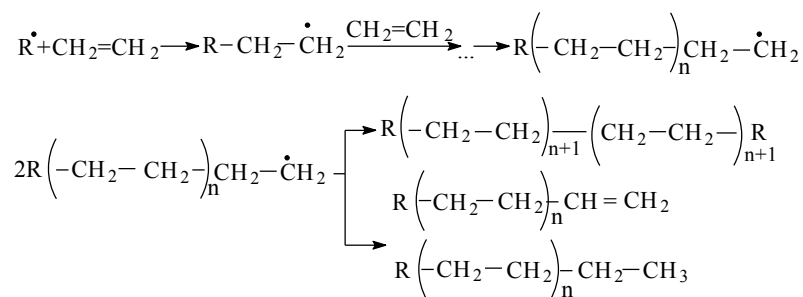


На каждой стадии присоединение молекулы изобутилена происходит упорядоченно, через образование наиболее устойчивого карбокатиона.

При **анионном** механизме полимеризации алкена, содержащего электроноакцепторную группу, инициатором является нуклеофил



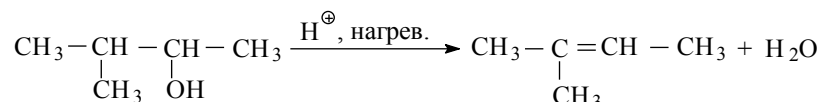
Этилен полимеризуется **по радикальному механизму** при высоких давлениях и температуре.



2.2. Способы получения

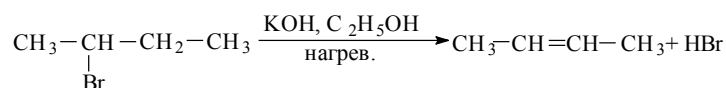
2.2.1. Дегидратации спиртов

Алкены можно получить с помощью реакций дегидратации спиртов, которая протекает по правилу Зайцева: преобладающим продуктом реакции является наиболее устойчивый (наиболее алкилированный) алкен.

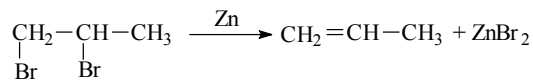


2.2.2. Дегидрогалогенирование галогеналканов

Эта реакция как и реакция дегидратации спиртов протекает по правилу Зайцева.

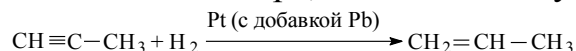


2.2.3. Дегидрогалогенированием vicинальных дигалогенидов.



2.2.4. Гидрирование алкинов

Гидрирование алкинов можно остановить на стадии образования алкенов, если уменьшить активность катализатора, добавив к нему соединения свинца.

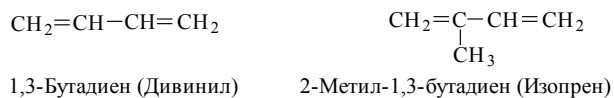


Способы получения и характерные реакции алкенов изображены на схеме (рис. 2.1).

3. ДИЕНЫ

Диены содержат две двойные углерод-углеродные связи. В зависимости от взаимного расположения двойных связей диеновые углеводороды можно разделить на три основных типа: 1) углеводороды с кумулированными (примыкающими к одному атому углерода) двойными связями – аллен и его

гомологи, 2) углеводороды с сопряженными (конъюгированными) двойными связями – дивинил и его гомологи, 3) углеводороды с изолированными двойными связями. Наибольшего внимания заслуживают углеводороды с сопряженными двойными связями, в них двойные связи разделены одной простой.



Сопряженный диен более устойчив, чем воображаемый диен с двумя независимыми двойными связями. При гидрировании 1,3-бутадиена выделяется меньше энергии, чем удвоенная теплота гидрирования связи - C = CH₂. Выигрыш энергии называется энергией сопряжения. Устойчивость сопряженного диена может быть объяснена тем, что связь между двумя атомами углерода в *sp*² - состоянии =C-C= более короткая, чем простая связь. Чем короче связь, тем больше ее энергия. В некоторой степени стабильность сопряженно

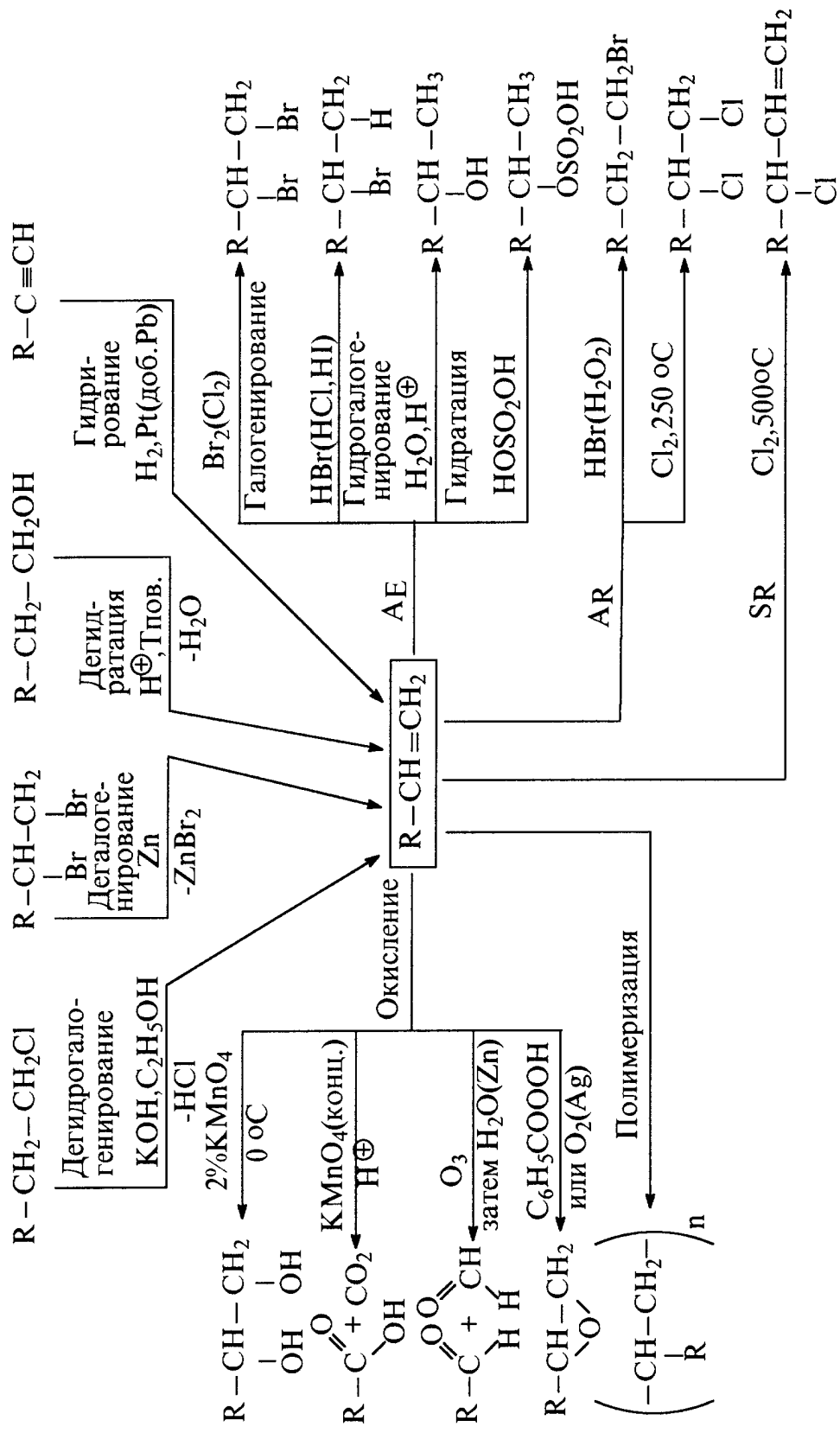
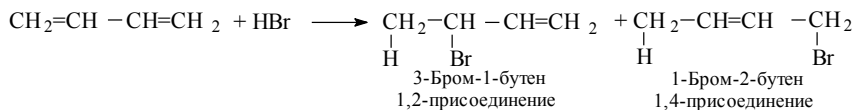


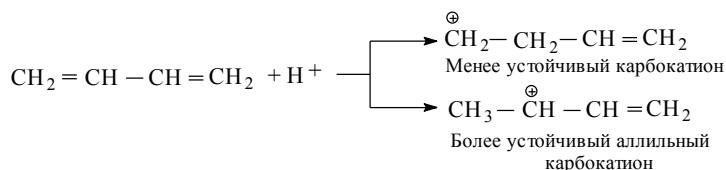
Рис.2.1. Способы получения и характерные реакции алкенов

го диена связана с взаимодействием π -электронных облаков соседних π -связей.

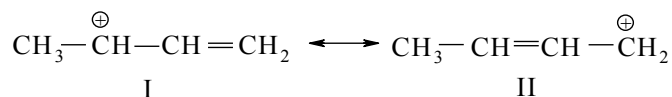
Для сопряжения диенов характерны реакции **электрофильного присоединения** галогенов, галогеноводородов. Особенностью этих реакций является присоединение не только по каждой из двойных связей (1,2 - присоединение), но и по концам сопряженной системы (1,4 - присоединение).



Первая стадия - присоединение протона - протекает с образованием более устойчивого карботиона.

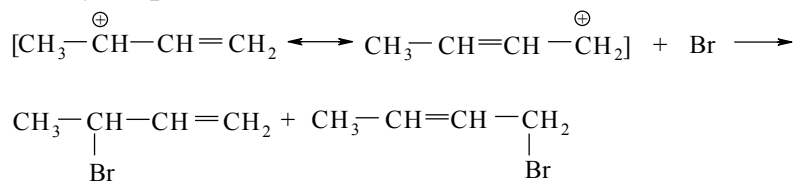


В аллильном карбокатионе положительно заряженный углерод находится в α -положении по отношению к двойной связи. Такой катион так же устойчив, как третичный, вследствие распределения заряда: половина положительного заряда находится на одном атоме углерода, а половина - на другом, два π -электрона распределены по p -орбиталям трех атомов углерода:



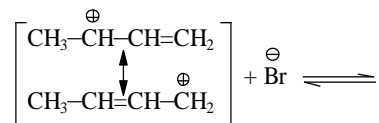
Ни одна из граничных структур с локализованными зарядами (I и II), в которых различно только (!) распределение π -электронов, не показывает правильно строение карбокатиона. Реальная частица представляет собой нечто промежуточное между ними - резонансный гибрид этих структур.

Вторая стадия - присоединение аниона брома к любому из положительно заряженных атомов углерода.



1,2-присоединение 1,4-присоединение

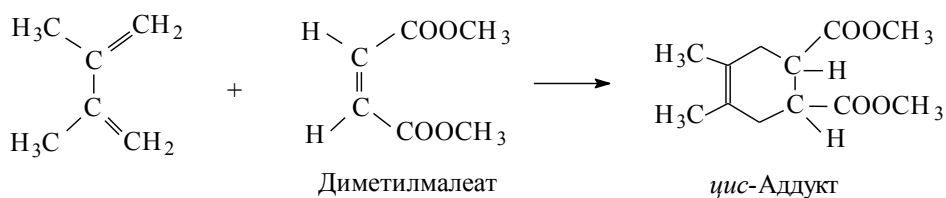
Относительные количества образующихся 1,2- и 1,4-продуктов присоединения зависят от температуры и продолжительности реакции.



	-80 °C	40 °C
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2 \quad (\Delta H_{1,2}) \\ \\ \text{Br} \end{array}$ <p>Образуется быстрее кинетически контролируемый</p>	80 %	20 %
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 \quad (\Delta H_{1,4}) \\ \\ \text{Br} \end{array}$ <p>Более устойчивый, термодинамически контролируемый</p>	20 %	80 %

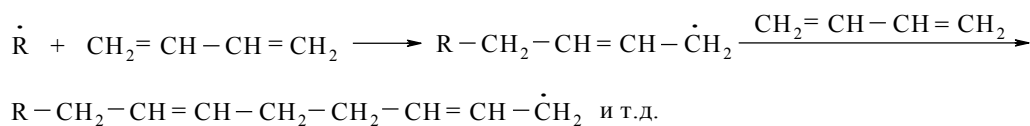
При любой температуре 1,2-присоединение происходит быстрее из-за более низкого энергетического барьера превращения карбокатиона в 1,2-продукт. При обычной температуре имеющейся энергии достаточно, чтобы оба продукта “перевалив” через энергетический барьер, вновь образовали карбокатион (обратная реакция). Более устойчивый 1,4-продукт накапливается за счет 1,2-продукта, так как переход от 1,2- к 1,4-продукту сопровождается выигрышем энергии ($-\Delta H_{1,4} > -\Delta H_{1,2}$).

Диеновым синтезом называется реакция сопряженных диенов с ненасыщенными соединениями (реакция Дильса-Альдера). Реакция происходит с большой легкостью при наличии электродонорных групп в диене и электроакцепторных групп в диенофиле.

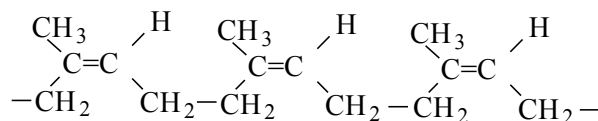


Реакция Дильса-Альдера **стереоспецифична**: конфигурации диена и диенофила сохраняются в аддукте.

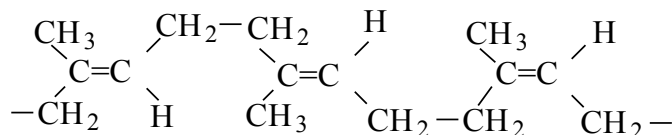
Полимеризация диена идет предпочтительно по 1,4-положениям.



Натуральный каучук представляет собой цис-изопрен.



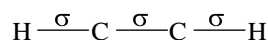
Гуттаперча - транс-изомер полиизопрена.



Диены *получают* теми же способами, что и простые алкены: при крекинге углеводородов, дегидратацией двухатомных спиртов, дегидрогалогенированием дигалогенпроизводных .

4. АЛКИНЫ

Алкины имеют общую формулу C_nH_{2n-2} и содержат тройную углерод-углеродную связь. Первый член гомологического ряда алкинов - ацетилен $HC\equiv CH$. Атом углерода в ацетилене находится в sp -гибридном состоянии. За счет двух гибридных орбиталей каждый атом углерода образует две σ -связи с другим углеродом и водородом. Ацетилен - линейная молекула.



В результате перекрывания двух негибридизированных p -орбиталей атомов углерода образуются две π -связи. Вследствие большего s -характера sp -орбитали (по сравнению с sp^2 - и sp^3 - орбиталями) связь $\equiv C-H$ в ацетилене короче, чем связи $=C-H$ и $-C-H$ в алкенах и алканах. Из-за большей близости электронной пары связи $\equiv C-H$ к углероду она обладает заметной полярностью, это облегчает гетеролитический разрыв связи с образованием ионов.



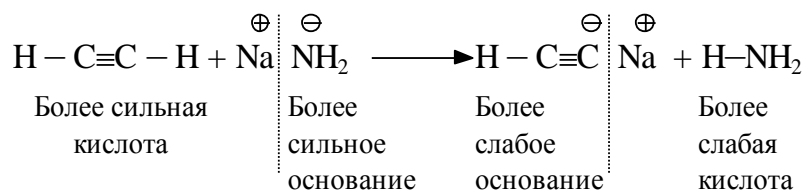
Водород, связанный с углеродом при тройной связи, проявляет значительную *кислотность*.

Таблица 4.1

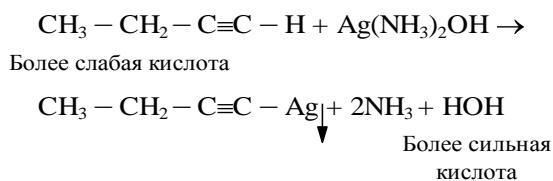
Константы кислотности соединений

Веществ о	H – OH	H – OC ₂ H ₅	H – C≡CH	H – NH ₂	H – C ₂ H ₅
pK _a	~ 16	~ 18	~ 25	~36	~ 40

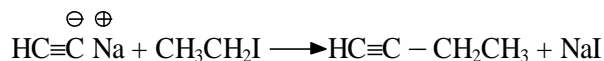
Атом водорода ацетилена - более сильной кислоты - может замещаться на металл в реакции с солью более слабой кислоты.



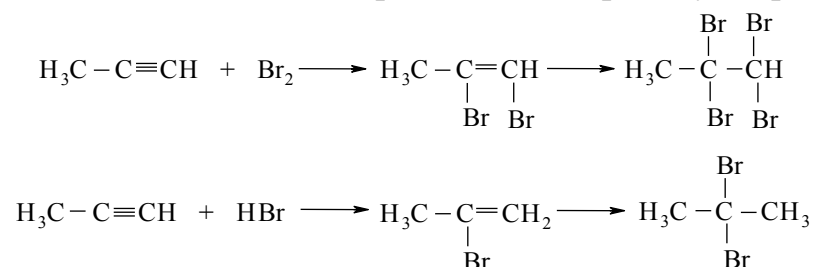
Алкины с концевой тройной связью дают нерастворимые ацетилениды серебра и меди.



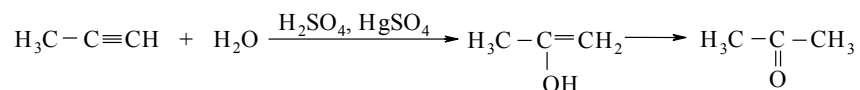
Реакцию ацетиленидов щелочных металлов с первичными алкилгалогенидами используют для синтеза высших алкинов.



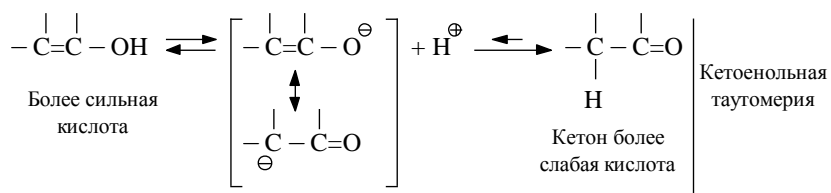
Подобно алкенам ацетиленовые углеводороды вступают в реакции **электрофильного присоединения**: взаимодействие с галогенами, галогенводородами, водой. Реакции протекают по правилу Марковникова.



Гидратация алкинов происходит в присутствии солей двухвалентной ртути (реакция Кучерова).

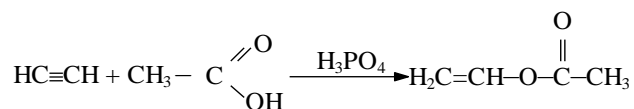


Структура с НО-группой с двойной связью называется **енолом**. Соединение с енольной структурой не удается выделить, оно превращается в кетон.



Структурные изомеры, существующие в равновесии, называются **таутомерами**.

Ацетилен присоединяет уксусную кислоту, образуя винилацетат.



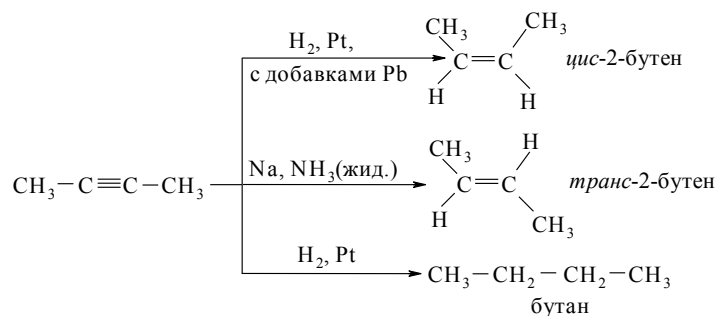
При повышенном давлении в присутствии едкого кали ацетилен и его гомологи $\text{RC}\equiv\text{CH}$ в присутствии едкого кали присоединяют спирты и дают простые алкилвиниловые эфиры.



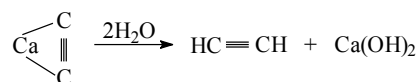
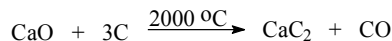
Ацетилен присоединяет синильную кислоту с образованием акрилонитрила.



Восстановление алкинов можно проводить до алкенов и до алканов.



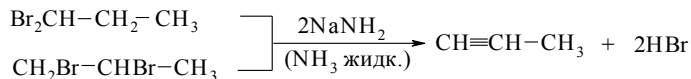
Ацетилен получают гидролизом ацетиленида кальция (карбида).



В промышленности ацетилен получают также окислительными пиролизом метана.



Более сложные алкины получают реакцией ацетиленидов с первичными алкилгалогенидами (с.24), а также из дигалогеналканов.



Кроме амида натрия в качестве дегидрогалогенирующего средства используется также спиртовой раствор щелочи или порошкообразное KOH.

Способы получения и характерные реакции алкинов приведены на схеме (рис. 4.1).

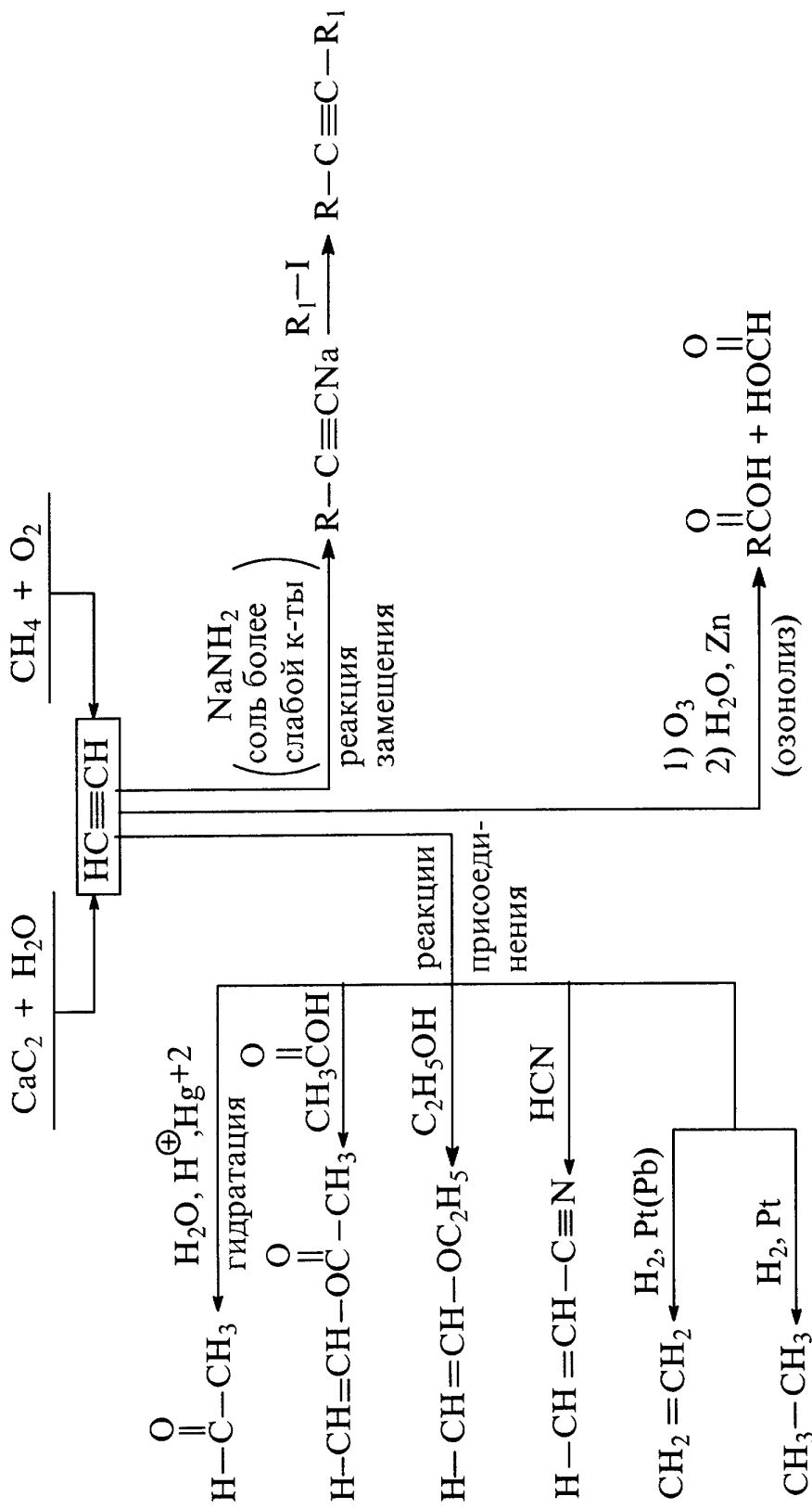
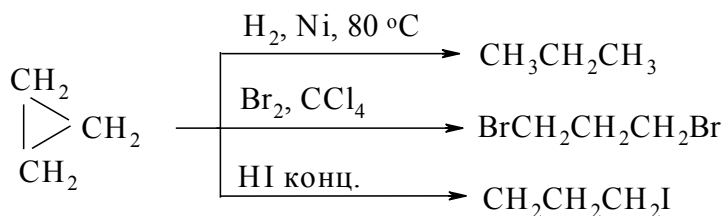


Рис. 4.1. Способы получения и характерные реакции алкинов

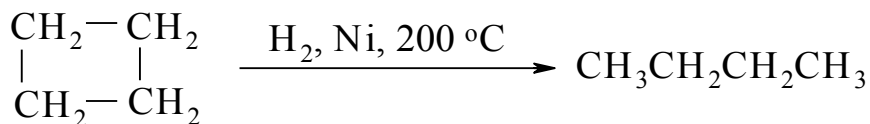
5. ЦИКЛОАЛКАНЫ

Циклоалканы - это углеводороды с циклическим скелетом, содержащие только простые углерод-углеродные связи.

Циклические алифатические углеводороды претерпевают те же превращения, что и алканы, т.е. вступают в реакции свободнорадикального замещения. Но циклопропан и циклобутан вступают в некоторые реакции присоединения, происходящие с раскрытием цикла.



Циклобутан вступает в реакции присоединения труднее. Он реагирует с водородом в присутствии катализатора, но для этого необходима более высокая температура, и не вступает в реакции с остальными реагентами, под действием которых раскрывается пропановое кольцо.



А. Байер предложил теорию, объясняющую особенности химического поведения циклических соединений (1885 г) атом углерода в алканах находится в sp^3 - гибридном состоянии, при этом угол между связями равен $109,5^\circ$. Кольцо циклопропана представляет собой треугольник с углом 60° , а кольцо циклобутана - квадрат с углом 90° . В этих углеводородах две связи у каждого атома углерода не могут образовывать тетраэдрический угол, он должен быть сжат до 60° или 90° . Эти отклонения углов от значения $109,5^\circ$ делают молекулы циклопропана и циклобутана “напряженными”, неустойчивыми по сравнению с молекулами, в которых между углерод-углеродными связями существует нормальный тетраэдрический угол. Они вступают в реакции присоединения с раскрытием кольца, поскольку при этом снимается угловое напряжение. При этом циклопропан, у которого отклонение от тетраэдрического угла больше ($109,5^\circ - 60^\circ = 49,5^\circ$), более склонен к реакции раскрытия кольца, чем циклобутан.

Угол в правильном пятиугольнике 108° и близок к тетраэдрическому, поэтому циклопентан практически свободен от углового напряжения. При переходе к циклогексану, циклопентану и т.д. отклонение от нормального угла по теории Байера будет возрастать и молекулы будут становиться все более

напряженным. Однако это противоречит экспериментальным данным, в частности, сведениям по теплоте сгорания.

Теплота сгорания может служить мерой относительной устойчивости органических соединений. Для циклических алканов вклад каждого метилового звена ($-\text{CH}_2-$) в суммарную теплоту сгорания составляет 157,4 ккал/моль ($659,0 \cdot 10^3$ Дж/моль). Теплота сгорания на CH_2 -группу в случае циклопропана на 9,2 ккал/моль ($38,5 \cdot 10^3$ Дж/моль) выше, чем для ациклических углеводородов, для циклобутана это различие составляет 7,4 ккал/моль ($31 \cdot 10^3$ Дж/моль) (табл. 5.1).

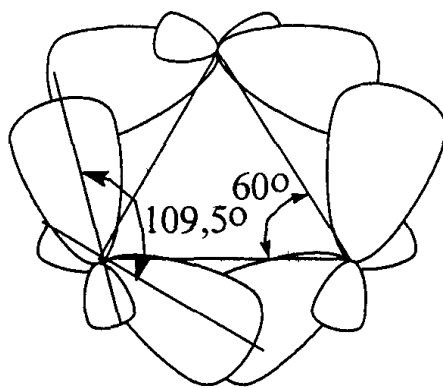
Таблица 5.1

Теплоты сгорания в расчете на CH_2 -группу, ккал/моль ($4,187 \cdot 10^3$ Дж/моль)

Для ациклических соединений	Размер кольца					
	3	4	5	6	7	8
157,4	166,6	164	158,7	158,4	158,3	158,6

Если циклопропан и циклобутан выделяют при сгорании больше энергии в расчете на CH_2 -группу, значит они содержат больше энергии на каждую CH_2 -группу. Тогда, в соответствии с теорией Байера, циклопропан и циклобутан менее устойчивы по сравнению с ациклическими соединениями и более склонны к реакциям с раскрытием кольца. Циклы большие, чем циклопентан, также должны быть не устойчивыми. Однако ни для одного из циклов, больших C_4 , теплота сгорания значительно не отличается от величины 157,4 ккал/моль ($659,0 \cdot 10^3$ Дж/моль). Это противоречие возникает вследствие того, что Байер при вычислении углов исходил из предположения о том, что кольца являются плоскими.

Трехчленный цикл должен быть плоским, поскольку три точки (три атома углерода) лежат в одной плоскости. С позиций современных представлений о ковалентной связи углеродное напряжение и неустойчивость малых циклов могут быть объяснены следующим образом. образование σ -связи между двумя атомами углерода происходит в результате перекрывания sp^3 -гибридных орбиталей, это перекрывание наиболее эффективно, а связь наиболее прочная, если оси sp^3 -орбиталей лежат вдоль линии, связывающей атомы углерода. В циклопропане имеет слабое боковое перекрывание гибридных облаков, поэтому связь между атомами углерода слабее, чем углерод-углеродная связь в алканах.



Циклы с четырьмя и более атомами углерода не являются правильными плоскими многоугольниками. Они искривлены таким образом, что угол между связями каждого атома составляет $109,5^{\circ}$ (или близок к нему).

На устойчивость конформации влияют следующие факторы. Отклонение от нормального угла сопровождается возникновением *углового* напряжения. Любое этановое звено циклической молекулы стремится принять заторможенную конформацию, отклонение от этого расположения сопровождается возникновением *торсионного* напряжения. Если атомы сближаются на расстояние, меньшее суммы их вандерваальсовых радиусов, то они отталкиваются друг от друга, появляется *вандерваальсово* напряжение.

Наиболее устойчивой конформацией циклогексана является форма кресла. Она свободна от всех видов напряжения (рис. 5.1).

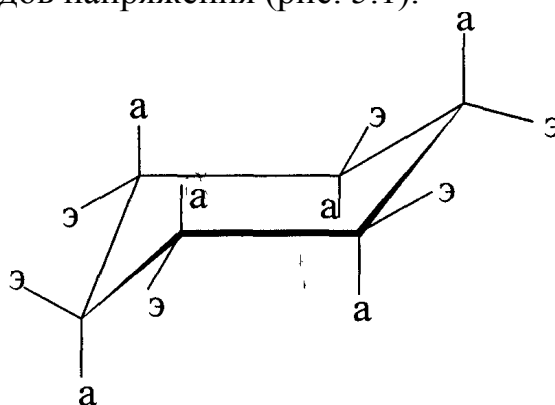


Рис. 5.1. Аксиальные (а) и экваториальные (э) связи в циклогексане

Метилциклогексан существует в двух конформациях. Конформация с аксиальным положением метильной группы будет менее устойчивой, в этом случае два аксиальных атома углерода (при C_8 и C_5) сближены с аксиальной метильной группой. Более устойчивой является конформация, в которой большая группа находится в экваториальном положении. Причем различие в энергии конформаций составляет $1,8$ ккал/моль ($7,54 \times 10^3$ Дж/моль). При

комнатной температуре 95 % молекул находиться в конформации с метильной группой в незатрудненном экваториальном положении (рис.5.2).

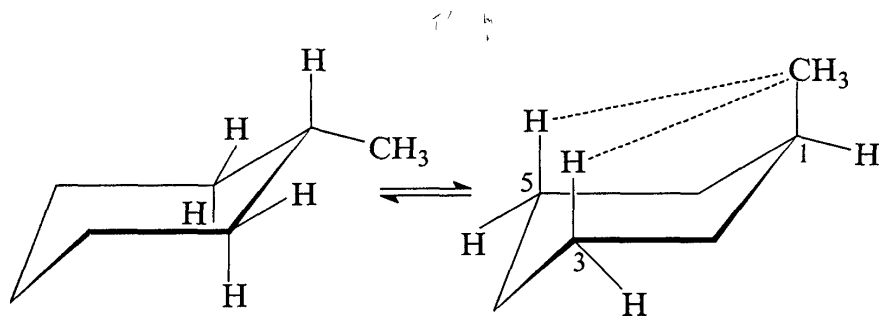


Рис. 5.2. Геометрические изомеры метилциклогексана с экваториальной (I) и аксиальной (II) связями $-\text{CH}_3$

6. УКАЗАНИЯ К ВЫПОЛНЕНИЮ КОНТРОЛЬНОЙ РАБОТЫ

Прежде, чем приступить к выполнению задания по определенному классу соединений, следует изучить его по такому плану:

1. Построение названий соединений по номенклатуре ИЮПАК, написание формул по названию;

2. Физические свойства, зависимость температур кипения, плавления, растворимости от молекулярной массы, строения соединения, наличия водородной связи;

3. Строение функциональной группы, присутствие простой или кратной связи, гибридное состояние атома углерода - реакционного центра, полярность, поляризуемость связей, склонность к гомолитическому или гетеролитическому разрыву связей;

4. Характер реагента (радикал, электрофил, нуклеофил), механизм реакции, строение промежуточной частицы, пространственный и электронный факторы, влияющие на ее устойчивость;

5. Зависимость реакционной способности от объема и электронных эффектов групп, связанных с реакционным центром;

6. Выбор условий проведения реакции;

7. Способы получения.

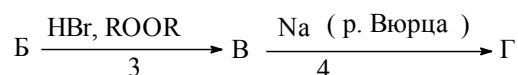
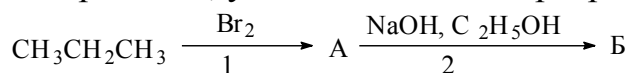
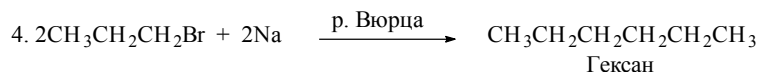
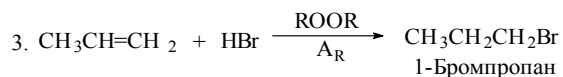
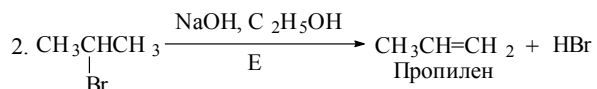
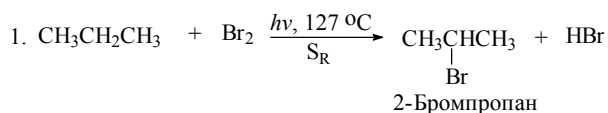
При оформлении решения задач следует указывать механизм и условия превращений, называть соединения по номенклатуре ИЮПАК. Механизмы реакций можно обозначать, пользуясь данной таблицей (табл. 6.1).

Таблица обозначений механизмов реакций

Тип реакции	Реагент		
	Радикал R	Электроф ил E	Нуклеофил N
Присоединение A	A _R	A _E	A _N
Замещение S	S _R	S _E	S _N
Элиминирование E			

Пример.

Напишите уравнения реакций, указанные в цепи превращений

**Решение.**

Как решить такую задачу: из вещества А рядом последовательных превращений получить вещество Б?

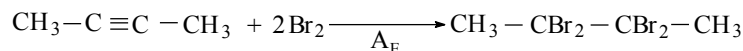
Пример.

Используя только неорганические соединения осуществить превращение: этан → 2,2,3,3-тетрабромбутан.

Решение.

Прежде всего следует написать формулы исходного и конечного соединений:
 $\text{CH}_3 - \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CBr}_2 - \text{CBr}_2 - \text{CH}_3$.

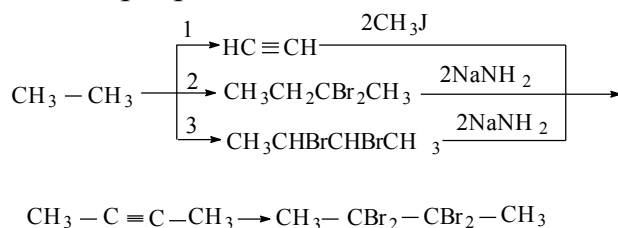
Очевидно, нет такой реакции, которая бы позволила осуществить такое превращение в одну стадию, тогда рассмотрим одностадийный способ получения конечного вещества, единственный путь – бромирование 2-бутина:



Можно предложить следующий путь получения 2,2,3,3-тетрабромбутана из этана:

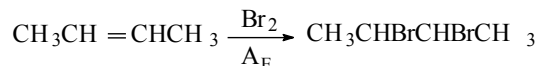
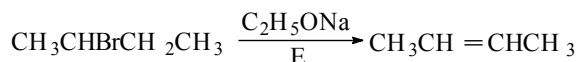
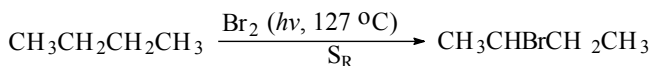
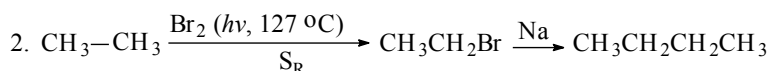
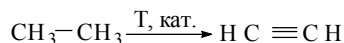
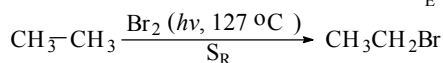
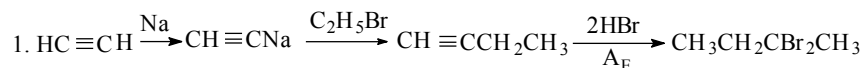


Методы получения 2-бутина: 1) алкилирование ацетилена, 2) дегидрогалогенирование 2,2-дибромбутана, 3) дегидрогалогенирование 2,3-дибромбутана. Теперь схема превращения выглядит так:



Первый способ – алкилирование ацетилена – не подходит, т. к. для этой реакции используется йодметан, получить который из этана и неорганических соединений невозможно.

Как получить из ацетилена (1) 2,2-дибромбутан и (2) 2,3-дибромбутан?



Второй путь предпочтителен, т. к. первый – включает реакцию получения ацетилена из этана – реакцию, которую трудно осуществить в лабораторных условиях.

Таким образом, данный пример демонстрирует путь решения задачи, состоящий из следующих этапов:

- 1) определяется формула исходного вещества и конечного продукта;
- 2) рассматривается одностадийный способ получения конечного продукта;
- 3) рассматривается одностадийный способ получения вещества, которое является исходным в предыдущей стадии, и т. д.

Т.е. задача решается от конечного продукта к исходному веществу. При этом на каждой стадии рассматривается одностадийный синтез с применением органических веществ, которые даны по условию задачи или могут быть получены из этих веществ и неорганических соединений, выбор которых не ограничивается.

О Г Л А В Л Е Н И Е

1. Алканы	3
1.1. Химические свойства	4
1.2. . Способы получения	10
1.2.1. Гидрирование алкенов	10
1.2.2. Восстановление алкилгалогенидов металлом в кислоте	11
1.2.3. Реакция галогеналканов с натрием (реакция Вюрца)	11
1.2.4. Синтез Кольбе - электролиз натриевых или калиевых солей карбоновых кислот	11
2. Алкены	12
2.1. Химические свойства	13
2.2. Способы получения	18
2.2.1. Дегидратации спиртов	18
2.2.2. Дегидрогалогенирование галогеналканов	18
2.2.3. Дегидрогалогенированием вицинальных дигалогенидов	18
2.2.4. Гидрирование алкинов	18
3. Диены	19
4. Алкины	23
5. Циклоалканы	28
6. Указания к выполнению контрольных работ	31
7. Контрольная работа № 1	36
Список литературы	59

ЛИТЕРАТУРА

Основная

- 1 Кузнецова Л.В., Горленко В.А., Яныкина Е.А. ЭБС Книгафонд: [Органическая химия: Учебное пособие](#). Ч 1, 2 М: Прометей, 2012.- 294 с.
- 2 Кузнецова Л.В., Горленко В.А., Яныкина Е.А. ЭБС Книгафонд: [Органическая химия: Учебное пособие](#). Ч 3, 4 М: Прометей, 2012.- 414 с.
- 3 Кузнецова Л.В., Горленко В.А., Яныкина Е.А. ЭБС Книгафонд: [Органическая химия: Учебное пособие](#). Ч 5, 6 М: Прометей, 2012.- 398 с.
- 4 Шевердяев О.Н., Джабраилов Т.Д. ЭБС Книгафонд: История химии: Учебное пособие М: МГОУ, 2010.- 82 с.
- 5 Потехин В.М., Потехин В.В. ЭБС Книгафонд Основы теории химии-ческих процессов технологии органичес-ких веществ и нефтепереработки: Учебник для вузов Химиздат • 2007 • 944 с
- 6 Бармин М.И. ЭБС Книгафонд: Лекции по органичес-кой химии: теория, задачи, лабораторные работы. Учебное пособие СПб: Своё издательство • 2011 • 430 с
- 7 Никулин А.В., Ширяев А,Г, Биоорганическая химия. Учебно-методическое пособие Рязань: СТИ.- 2013.- 151 с.

Дополнительная

- 1 Разин В.В., Костиков Р.Р. ЭБС Книгафонд : Задачи и упражнения по органической химии Химиздат • 2009 • 336с.
- 2 А.А. Морозов ЭБС Книгафонд: Физические методы исследования в органической химии. Спектроскопия радиооптического диапазона и масс-спектрометрия: учебное пособие Омск: ОГУ • 2009 • 264 с

Подписано в печать 28.04.18. Формат 84x108/32
Гарнитура Таймс. Печать офсетная.
Бумага мелованная. Усл. Печ. л. – 1,73.
Тираж 50 экз.

Издательство НОУ ВПО СТИ
390048, г. Рязань, ул. Новоселов, 35А.
(4912) 30-06-30, 30-08-30