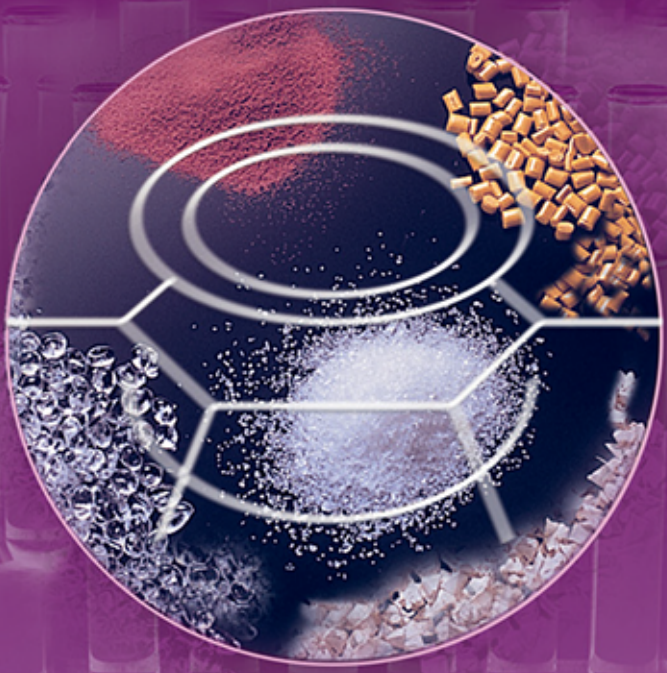
УЧЕБНИК ДЛЯ ВЫСШЕЙ ШКОЛЫ

М. А. Юровская
А. В. Куркин

ОСНОВЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ



Лаборатория ЗНАНИЙ

УДК 547
ББК 24.2я73
Ю78

Серия основана в 2009 г.

Юровская М. А.

Ю78 Основы органической химии : учебное пособие / М. А. Юровская, А. В. Куркин. — 4-е изд., электрон. — М. : Лаборатория знаний, 2020. — 239 с. — (Учебник для высшей школы). — Систем. требования: Adobe Reader XI ; экран 10". — Загл. с титул. экрана. — Текст : электронный.

ISBN 978-5-00101-757-8

В учебном издании, написанном преподавателями кафедры органической химии химического факультета МГУ, изложен краткий курс органической химии, включающий сведения о строении, методах получения, свойствах и применении основных классов органических соединений. Рассмотрены особенности механизмов важнейших органических реакций (нуклеофильного замещения, элиминирования и др.). Приведены необходимые сведения о современных наиболее информативных физико-химических методах исследования органических соединений (масс-спектрометрия, спектроскопия ЯМР, ИК-спектроскопия и др.).

Для студентов вузов нехимических специальностей, а также студентов, обучающихся по программе бакалавриата.

УДК 547
ББК 24.2я73

Деривативное издание на основе печатного аналога: Основы органической химии : учебное пособие / М. А. Юровская, А. В. Куркин. — 2-е изд. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. — 236 с. : ил. — (Учебник для высшей школы). — ISBN 978-5-9963-1069-2.

В соответствии со ст. 1299 и 1301 ГК РФ при устранении ограничений, установленных техническими средствами защиты авторских прав, правообладатель вправе требовать от нарушителя возмещения убытков или выплаты компенсации

ISBN 978-5-00101-757-8

© Лаборатория знаний, 2015

1. УГЛЕВОДОРОДЫ

Простейшие органические соединения, состоящие только из атомов углерода и водорода, называют ***углеводородами***. Углеводороды могут иметь нециклическое (алициклическое), циклическое или объемное (каркасное) строение.

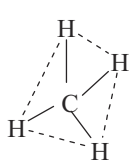
Нециклические углеводороды классифицируют в соответствии с природой углерод-углеродных связей: содержащие только одинарные связи C–C называются ***алканами***, одну двойную связь C=C – ***алкенами***, две двойные связи – ***алкадиенами***, одну тройную связь C≡C – ***алкинами***.

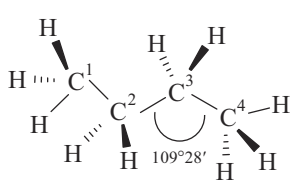
Атом углерода в основном состоянии имеет электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^2$, на основе которой невозможно объяснить присущую углероду в его соединениях валентность 4. Можно предположить, что происходит переход $s^2p^2 \rightarrow sp^3$, и на «распаривание» 2*s*-электронов требуется затратить определенную энергию. Однако конфигурация sp^3 не обладает тетраэдрической симметрией и не может обусловливать четыре эквивалентные связи атома C, направленные к вершинам тетраэдра (как в алканах и их производных). В рамках метода валентных связей это противоречие разрешается введением понятия о гибридизации, т. е. о «смешении» одной 2*s*- и трех 2*p*-орбиталей, в результате чего образуются четыре эквивалентные гибридные sp^3-орбитали, главные доли которых направлены к вершинам тетраэдра. Гибридизация (как и «распаривание») требует затрат энергии, однако они компенсируются большим выигрышем при образовании четырех прочных связей. Для объяснения строения алканов и алкинов предполагается соответственно sp^2- и *sp*-гибридизация; остающиеся незадействованными *p*-орбитали участвуют в образовании π-связей.

1.1. АЛКАНЫ

Углеводороды состава C_nH_{2n+2}, содержащие только одинарные связи, называют ***алканами***, ***парафинами*** или ***предельными углеводородами***.

Как уже сказано выше, в образовании связей в алканах участвуют четыре одинаковые (равные по энергии) гибридные орбитали атома C, расположенные под тетраэдрическими углами (109°28′) друг к другу.



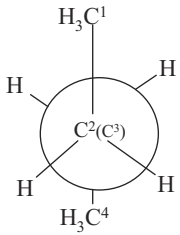


C–C 0.154 нм
C–H 0.110 нм

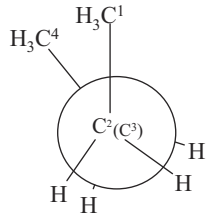
н-бутан

Одинарные связи в алканах называются ***σ-связями*** (сигма-связи). В углеродной цепи в алканах осуществляется достаточно свободное вращение вокруг углерод-углеродных связей, поэтому атомы углерода в пространстве могут занимать различные положения. Различные пространственные расположения атомов в молекуле, возникающие в результате вращения вокруг одинарных связей С–С, называют ***конформациями***. Несмотря на возможность свободного вращения, не все конформации оказываются идентичными в энергетическом отношении. Для понимания причин этого явления очень удобно пользоваться формулами, предложенными Ньюменом. Рассмотрим проекции Ньюмена для молекулы *н*-бутана.

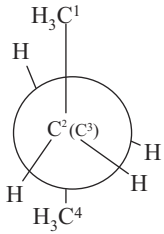
Заторможенная или *анти*-конформация



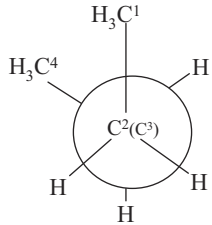
Заслоненная форма



Частично заслоненная форма

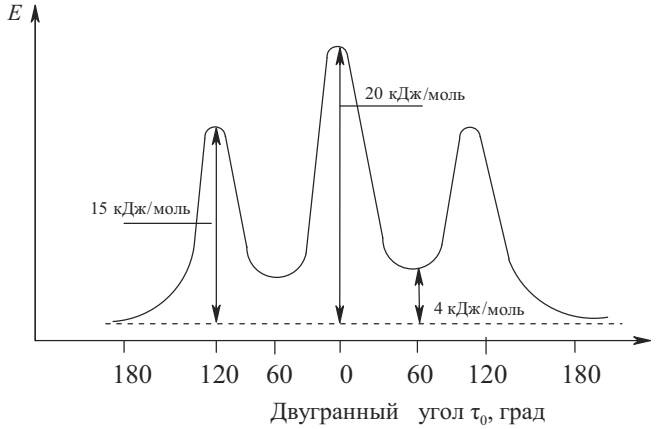


Скошенная или *гош*-форма



Для построения проекций Ньюмена мы выбираем связь C^2–C^3 и смотрим на молекулу сверху со стороны второго атома, который является центром окружности, как и расположенный под ним атом C^3. Заместители при атоме C^2 оказываются над плоскостью круга (связи обозначают линиями, доходящими до символа С), а заместители при атоме C^3 – под ней (связи обозначены линиями, доходящими лишь до круга).

Очевидно, что энергетическая выгодность той или иной конформации будет определяться минимизацией в ней невалентных пространственных взаимодействий (отталкивания) между заместителями. Минимальными такие взаимодействия будут в заторможенной конформации, в которой объемные заместители (группы CH_3) максимально удалены друг от друга. Заслоненная форма, напротив, предполагает наиболее сильное отталкивание между заместителями, что делает ее энергетически наименее выгодной. Скошенная и частично заслоненная формы занимают промежуточное положение.



Зависимость энергии (E) молекулы бутана от двугранного угла τ_o между плоскостями, в которых расположены центральные атомы углерода и атом С одной из метильных групп.

Видно, что наименьшей энергией обладает заторможенная, или *анти*-конформация (τ_o = 180°), следующая скошенная, или *гош*-конформация (τ_o = 60°) отличается от нее по энергии очень незначительно (всего на 4 кДж/моль). Максимальными по энергии являются частично заслоненная и заслоненная конформации (τ_o = 0° и 120°), именно они и определяют энергетические барьеры, которые должны преодолеваться при вращении. Поскольку максимальный энергетический барьер для молекулы бутана составляет 20 кДж/моль, при комнатной температуре молекула существует в виде смеси конформеров, в которой преобладают *анти*- и *гош*-формы.

Химические свойства алканов

Как было указано выше, алканы издавна называли ***парафинами*** (от греческого *par afinos*, что в переводе означает «не имеющие сродства»), т. е. уже в само́м названии были заложены сведения о низкой реакционной способности соединений этого класса. Однако с развитием органической химии стало ясно, что даже эти полностью насыщенные соединения обладают целым рядом интересных химических свойств.

Согласно теории строения органических соединений, химические свойства целиком определяются типом связей в них.

Известно три основных типа химических связей: ионная, полярная и неполярная.

Na^+Cl^-	H :Cl	Cl : Cl
ионная	полярная	неполярная

Характер связей в молекулах определяется соотношением электроотрицательностей входящих в них атомов.

Электроотрицательности некоторых элементов.

F	4.1	**O**	3.5	**N**	3.1	**Cl**	2.8
Br	2.7	**C**	2.5	**S**	2.4	**I**	2.2
P	2.1	**H**	2.1	**B**	2.0	**Zn**	1.7
Si	1.7	**Al**	1.5	**Hg**	1.4	**Mg**	1.2
Li	1.0	**Na**	1.0	**K**	0.9		

Для ионных связей разница в электроотрицательностях (Δ) должна быть $\Delta \geq 1.7$. В алканах связь C–C неполярная ковалентная ($\Delta = 0$), а связь C–H ковалентная малополярная ($\Delta = 0.4$). Характер химических процессов определяется типом разрыва связей. Известны два возможных варианта разрыва связей – **гомолитический** (с образованием радикальных частиц) и **гетеролитический** (с образованием ионов).

Гомолитический разрыв

$$A \overset{\cdot}{-} B \longrightarrow A^{\cdot} + B^{\cdot}$$

Гетеролитический разрыв

$$A|{:}\,B \longrightarrow A^{+} + B^{-}$$

На примере молекулы метана (CH_4) можно продемонстрировать неоспоримую энергетическую выгодность гомолитического разрыва связи C–H.

$$CH_4 \xrightarrow{435\ \text{кДж/моль}} CH_3^{\cdot} + H^{\cdot}$$

$$CH_3^{\cdot} \xrightarrow{+945} CH_3^{+} \qquad H^{\cdot} \xrightarrow{-67} H^{-} \qquad \Sigma\ 878\ \text{кДж/моль}$$

На примере молекулы этана $CH_3{-}CH_3$ можно проследить аналогичные закономерности и для разрыва связи C–C.

$$CH_3{-}CH_3 \xrightarrow{351\ \text{кДж/моль}} CH_3^{\cdot} + CH_3^{\cdot}$$

$$CH_3^{\cdot} \xrightarrow{+945} CH_3^{+} \qquad CH_3^{\cdot} \xrightarrow{-188} CH_3^{-} \qquad \Sigma 757\ \text{кДж/моль}$$

Эти данные свидетельствуют о том, что для алканов будут реализовываться гомолитические (радикальные) процессы, которые подчиняются общим закономерностям механизмов цепных реакций. Типичным радикальным процессом для алканов является реакция галогенирования. Рассмотрим ее на примере хлорирования метана:

Инициирование цепи: $Cl_2 \longrightarrow Cl^{\cdot} + Cl^{\cdot}$

Рост цепи:

$$CH_4 + Cl^{\cdot} \longrightarrow CH_3^{\cdot} + HCl$$
$$CH_3^{\cdot} + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + Cl^{\cdot}$$
$$Cl^{\cdot} + CH_3Cl \longrightarrow {}^{\cdot}CH_2Cl + HCl$$
$${}^{\cdot}CH_2Cl + Cl_2 \longrightarrow CH_2Cl_2 + Cl^{\cdot}$$
$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$
$${}^{\cdot}CCl_3 + Cl_2 \longrightarrow CCl_4 + Cl^{\cdot}$$

Обрыв цепи:

$$CH_3^{\cdot} + Cl^{\cdot} \longrightarrow CH_3Cl$$
$$CH_3^{\cdot} + CH_3^{\cdot} \longrightarrow CH_3{-}CH_3$$

Инициирование цепного радикального процесса происходит за счет легкой диссоциации молекулы хлора на атомы (радикалы) при нагревании или действии света. Дальнейшее развитие цепи приводит к последовательному хлорированию с образованием хлор-, дихлор-, трихлор- (хлороформ) и тетрахлорметана (четыреххлористый углерод). К сожалению, этот быстрый цепной процесс нельзя остановить на какой-либо промежуточной стадии. В результате реакции образуются как продукт исчерпывающего хлорирования, так и промежуточные соединения. Побочно (обрыв цепи) образуется этан – продукт рекомбинации метильных радикалов.

При хлорировании этана в тех же условиях теоретически можно представить себе три пути атаки молекулы этана радикалом хлора:

$$CH_3{-}CH_3 + Cl^{\cdot}$$

а: $CH_3Cl + CH_3^{\cdot}$ б: $CH_3CH_3Cl + H^{\cdot}$ в: $CH_3CH_2^{\cdot} + HCl$

Ответ на вопрос, по какому пути пойдет реакция, дает ее энергетический баланс, основанный на сумме энергий разрыва связей в исходной молекуле и энергий образования новых связей.

Процесс	**Направление реакции (а, б, в), вид связи и ее энергия в кДж/моль**					
	а		**б**		**в**	
Разрыв связи (эндотермический процесс)	C–C	+351	C–H	+410	C–H	+410
Образование связи (экзотермический процесс)	C–Cl	−339	C–Cl	−339	H–Cl	−431
Σ		+12		+71		−21

Из этих данных видно, что энергетически выгодным является процесс «в» – образование на первой стадии этильного радикала и HCl.

Аналогичную логику используют для выяснения влияния природы галогена на течение реакций свободнорадикального галогенирования.

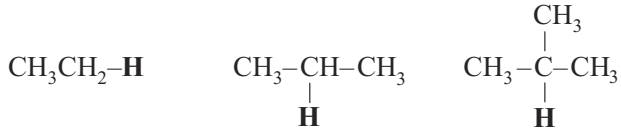
$$R{-}H + Hal_2 \rightarrow RHal + HHal$$

Реакция сопровождается разрывом двух связей C–H и Hal–Hal и образованием связей C–Hal и H–Hal. Для составления полного энергетического баланса используем следующие значения энергий связей (кДж/моль):

F–F	157	H–F	569	C–F	458
Cl–Cl	243	H–Cl	431	C–Cl	339
Br–Br	192	H–Br	364	C–Br	285
I–I	153	H–I	297	C–I	213

С учетом величины энергии связи C–H (410 кДж/моль) мы получаем следующий энергетический баланс реакций галогенирования: хлорирование Σ –117 кДж/моль, бромирование Σ –46 кДж/моль, фторирование Σ –485 кДж/моль, иодирование Σ +50 кДж/моль. Таким образом, реально осуществимы только хлорирование и бромирование, причем бромирование идет менее активно, чем хлорирование. Фторирование идет слишком бурно (со взрывом) и с полной деструкцией органической молекулы, а иодирование – энергетически невыгодный эндотермический процесс.

На направление реакции оказывает влияние и строение алкана. Энергия разрыва связи C–H зависит от того, какой атом углерода принимает участие в ее образовании. Различают первичные, вторичные и третичные атомы углерода в зависимости от того, со сколькими другими атомами углерода он связан:



первичный вторичный третичный

Энергии разрыва связей C–H у различных атомов углерода составляют:

$CH_3{-}H$ 435 кДж/моль

$CH_3CH_2{-}H$ 410 кДж/моль

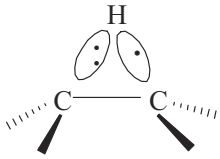
$(CH_3)_2CH{-}H$ 395 кДж/моль

$(CH_3)_3C{-}H$ 382 кДж/моль

Очевидно, что наиболее легко диссоциирует связь С–Н, образованная с третичным атомом углерода, и легкость образования радикалов увеличивается в ряду:

$$CH_3\cdot < CH_3CH_2\cdot < (CH_3)_2CH\cdot < (CH_3)_3C\cdot$$

В этом же ряду увеличивается и стабильность образующихся радикалов. Труднее всего образуется метильный радикал, неспаренный электрон (спиновая плотность) в котором целиком локализован на единственном атоме углерода – радикальном центре. Присоединение к радикальному центру метильных групп обеспечивает возможность делокализации неспаренного электрона с их участием, обусловленной дополнительной поляризацией связей С–Н, ближайших к указанному атому углерода. На внешней электронной оболочке радикального центра находятся всего 7 электронов и он стремится дополнить их число до 8. Соседние полярные связи С–Н (за счет различной электроотрицательности атомов углерода и водорода) способны к частичному возмещению электронной плотности на радикальном центре. Проявляемый ими донорный эффект называют ***положительным индуктивным эффектом*** (+*I*-эффект) и обозначают его знаком плюс, поскольку за счет него возрастает электронная плотность на атоме углерода. Еще одной причиной стабилизации радикалов может быть взаимодействие орбитали, занимаемой неспаренным электроном, с σ-орбиталью атома углерода, связанного с радикальным центром. В результате пара электронов этой связи как бы «распаривается», что в какой-то мере компенсирует неспаренность электрона. Такой тип орбитального взаимодействия называют ***сверхсопряжением*** или ***гиперконъюгацией***. При этом возникает электронная структура, в которой три электрона – неспаренный электрон и пара электронов связи С–Н – помогают удерживать вместе три атома – два атома углерода и один атом водорода.



Таким образом, реакционная способность первичных, вторичных и третичных связей С–Н в алканах должна быть различной, но поскольку эти различия невелики, они могут проявляться только в очень мягких реакционных условиях. При этом следует учитывать, что активность реагента и селективность процесса находятся в обратной зависимости. Для более эффективного галогенирующего агента – хлора – природа связи сравнительно мало сказывается на результатах хлорирования, тогда как для менее активного брома она оказывает решающее влияние. Так, в газовой фазе при 200 °С скорости замещения атомами хлора при первичном, вторичном и третичном атомах углерода соотносятся как 1 : 3.9 : 5.3, а атомами брома – как 1 : 32 : 1600. В случае бромирования можно говорить о строгой направленности атаки на третичную связь, т. е. о ***региоспецифичности*** реакции (регио***специфичными***, называют реакции, идущие только в одном направлении, а регио***селективными*** – идущие с преимуществом одного из направлений). Ужесточение условий реакции уменьшает селективность процессов; так, при 100 °С соотношение скоростей

замещения атомов водорода на хлор у первичных, вторичных и третичных атомов углерода составляет 1 : 4.3 : 7, а при 300 °С – 1 : 3.3 : 4.4. Помимо указанных причин следует учитывать и вероятностный фактор, нивелирующий энергетические различия. Действительно, в молекуле *трет*-бутана имеется только 1 атом водорода при третичном углеродном атоме и 9 при первичных. Следовательно, вероятность атаки по первичным атомам углерода будет значительно выше.

Важное практическое значение в химии алканов имеет реакция ***сульфохлорирования***, также идущая по свободнорадикальному механизму. Чтобы не происходило побочное хлорирование, используют большой избыток SO_2. При обработке образующихся сульфохлоридов едким натром получаются соли сульфоновых кислот. Соли высокомолекулярных сульфоновых кислот относятся к поверхностно-активным веществам (ПАВ). Эти моющие средства (торговое название мерзоляты) широко применяются в технике.

$$Cl_2 \longrightarrow Cl\cdot + Cl\cdot$$

$$RH + Cl\cdot \longrightarrow R\cdot + HCl$$

$$R\cdot + SO_2 \longrightarrow RSO_2\cdot$$

$$RSO_2\cdot + Cl_2 \longrightarrow RSO_2Cl + Cl\cdot$$

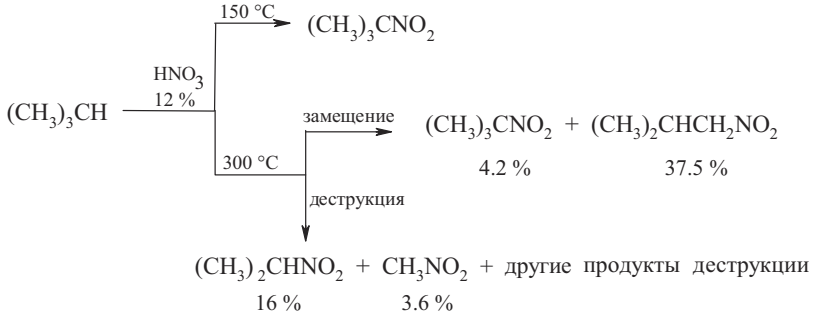
$$RH + Cl\cdot \longrightarrow R\cdot + HCl \quad \text{и т. д.}$$

$$RSO_2Cl + NaOH \longrightarrow \underset{\text{мерзоляты}}{RSO_2ONa} + NaCl + H_2O$$

К радикальным реакциям относится также ***нитрование*** алканов по Коновалову разбавленной азотной кислотой (11–14%-ной концентрации), которое приводит к замещению атома водорода на нитрогруппу.

$$RH + HNO_3 \longrightarrow RN^{+}\!\!\begin{matrix} -O^{-} \\ \diagdown\!\!\!\diagup O \end{matrix} + H_2O$$

В промышленности нитрование простейших алканов ведут в газовой фазе при 150–450 °С пара́ми азотной кислоты или оксидами азота. При сравнительно невысоких температурах расщепления углеродного скелета не происходит и замещаются в основном вторичные и третичные (но не первичные) атомы водорода. В более жестких условиях идут процессы окисления и деструкции исходных соединений. Примером может служить нитрование 2-метилпропана 12%-ной азотной кислотой:



На практике процесс газофазного нитрования метана оксидами азота при 450 °С используют для получения нитрометана (ценный органический растворитель и реагент).

Большое практическое значение имеют процессы термического расщепления алканов (***пиролиз, крекинг***), позволяющие получать из высокомолекулярных углеводородов (часто твердых) низкомолекулярные (которые можно использовать в качестве моторного топлива) путем разрушения углеродного скелета. В этих процесса нет дополнительного реагента, способного атаковать связи С–Н; когда молекуле сообщается большое количество энергии, колебания входящих в нее атомов резко усиливаются, что приводит к разрыву менее прочных связей С–С (энергия диссоциации 351 кДж/моль), а не более прочных С–Н (380–435 кДж/моль). При крекинге *н*-октана, например, расщепление углеродного скелета может проходить по любым возможным связям С–С:

$$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$$

$$CH_3^{\cdot} + {\cdot}CH_2(CH_2)_5CH_3 \qquad CH_3CH_2^{\cdot} + {\cdot}CH_2(CH_2)_4CH_3 \qquad CH_3CH_2CH_2^{\cdot} + {\cdot}CH_2(CH_2)_3CH_3 \qquad 2CH_3(CH_2)_2CH_2^{\cdot}$$

Образующиеся углеводородные радикалы могут подвергаться дальнейшей рекомбинации и диспропорционированию:

Рекомбинация

$$CH_3^{\cdot} + CH_3^{\cdot} \longrightarrow CH_3CH_3$$

$$CH_3^{\cdot} + CH_2CH_3^{\cdot} \longrightarrow CH_3CH_2CH_3$$

Диспропорционирование

$$CH_3CH_2^{\cdot} + CH_3CH_2CH_2^{\cdot} \longrightarrow CH_3CH_3 + CH_3CH{=}CH_2$$

Во избежание нежелательного побочного процесса образования непредельных углеводородов проводят ***гидрокрекинг***, т. е. крекинг в присутствии водорода. Он приводит к восстановлению образующихся непредельных соединений. Для ускорения процесса применяют катализаторы (нанесенные на цеолиты Al, Ni, Mo, W). Каталитический гидрокрекинг называется ***риформингом*** и используется в промышленности для получения моторных топлив. Процесс проводят при давлении водорода 5.1–20.2 МПа и температурах 260–450 °С.

Полное сгорание алканов с образованием углекислого газа и воды сопровождается выделением большого количества тепла, поэтому алканы используют в качестве топлив.

$$C_nH_{2n+2} + \frac{3n+1}{2}O_2 \longrightarrow nCO_2 + (n+1)H_2O$$

В случае неполного окисления высших фракций алканов (парафинов) при пропускании кислорода воздуха через расплавленные углеводороды в присутствии содержащих марганец катализаторов образуются смеси карбоновых кислот (молекула углеводорода расщепляется, образуя две

молекулы кислот), которые без разделения используют в промышленном производстве мыла (подробнее о карбоновых кислотах см. гл. 8).

$$CH_3(CH_2)_nCH_3 + O_2 \xrightarrow[80–100\ °C]{кат.} R'COOH + RCOOH$$

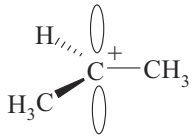
Органическая масс-спектрометрия

Для алканов наиболее информативным физико-химическим методом исследования строения является органическая масс-спектрометрия. Суть метода заключается в том, что пары́ вещества в высоком вакууме ($1.3 \cdot 10^{-5}$ – $1.7 \cdot 10^{-7}$ Па) бомбардируют пучком электронов средних энергий (25–70 эВ). При этом из молекул выбивается один из валентных электронов и возникает сильно возбужденный молекулярный ион (катион-радикал) $M^{+\cdot}$, который претерпевает далее ряд последовательных распадов с образованием радикалов и положительно заряженных ионов. Направление фрагментации определяется строением исходной молекулы. Суммарный пучок ионов после ускорения в электростатическом поле поступает в перпендикулярно направленное магнитно поле, в котором ионы с разным отношением массы к заряду (m/z) дифференцированно отклоняются от первоначального направления. Поскольку заряд практически всегда равен единице, величина отклонения будет зависеть от массы иона. Разделенный поток попадает в детектор. В полученном масс-спектре каждому иону соответствует отдельный пик, положение которого на шкале масс зависит от величины m/z, а интенсивность – от степени распада по этому направлению. Таким образом, зная закономерности фрагментации молекул и массы этих фрагментов, можно воссоздать строение исходного органического соединения. Следует обратить внимание на то, что в масс-спектрометре могут регистрироваться только заряженные частицы (ионы), а не незаряженные радикалы.

Все рассмотренные ранее превращения алканов были связаны с гомолитическими (радикальными) процессами, однако специфические условия масс-спектрометрии создают возможность для другого пути распада молекулы – гетеролитического.

$$R–H \xrightarrow{-e^-} R–H^{\rceil +\cdot} \longrightarrow R^+ + \cdot R'$$

Видимо, в данном случае закономерности образования регистрируемых карбокатионов будут определяться их стабильностью и вероятностью самого́ образования. Прежде всего следует рассмотреть относительную легкость образования (и симбатную ей стабильность) карбокатионов в зависимости от природы атома углерода, несущего положительный заряд. Как и радикалы, катионы могут быть первичными, вторичными и третичными. В связи с тем, что гетеролитический разрыв связей в алканах требует бо́льших энергетических затрат, чем гомолитический, карбокатионы должны быть более реакционноспособными, чем радикалы. Положительно заряженный атом углерода в карбокатионе, как и атом углерода, несущей неспаренный электрон, находится в sp^2-гибридном состоянии: три электрона размещены на орбиталях, расположенных под углом 120° друг к другу, и одна p-орбиталь, перпендикулярная им, – вакантная.



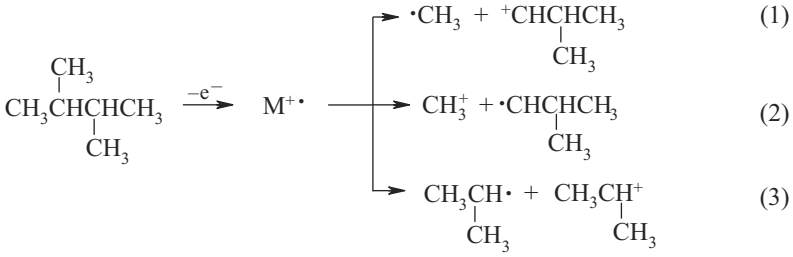
Закономерности образования карбокатионов и радикалов сходны между собой, как и порождающие их причины. Тогда по легкости образования и стабильности карбокатионы можно расположить в следующий ряд:

$$CH_3^+ < CH_3CH_2^+ < (CH_3)_2CH^+ < (CH_3)_3C^+$$

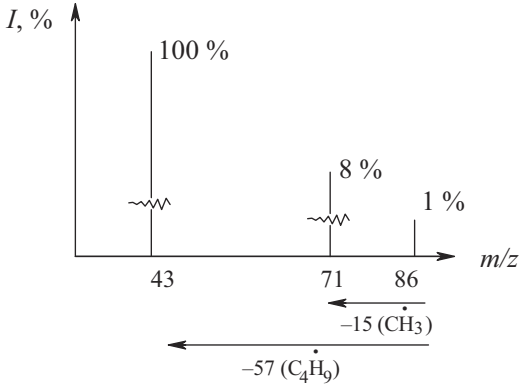
И в этом случае указанные закономерности определяются возможностью делокализации положительного заряда за счет индуктивного (+*I*)-эффекта алкильных (в данном случае метильных) заместителей.

Теперь становится очевидным, что направления фрагментации молекулярных ионов алканов в условиях масс-спектрометрии будут определяться стабильностью образующихся катионов.

Так, например, молекула 2,3-диметилбутана образует молекулярный ион с *m/z* 86, который далее теоретически может распадаться с расщеплением углеродного скелета и образованием катионов и радикалов (радикалы не фиксируются) по четырем направлениям:



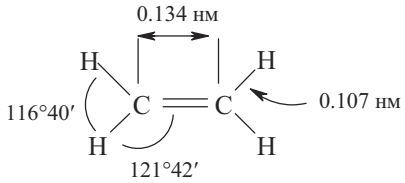
Масс-спектр изображается в виде графика, на котором по оси абсцисс фиксируется масса катиона, а по оси ординат – интенсивность соответствующих пиков (*I,* %).



Из масс-спектра видно, что основным направлением распада молекулярного иона в этом случае будет процесс (3), поскольку он связан с образованием наиболее стабильного третичного изопропильного катиона. Распад по уравнению (2) с образованием самого нестабильного метильного катиона (потеря 71 единицы массы) в масс-спектре вообще не наблюдается. Имея масс-спектр, можно оценить массы молекулярного иона соединения, а по массам фрагментов и интенсивности пиков их ионов – его строение.

1.2. АЛКЕНЫ

Углеводороды состава C_nH_{2n}, содержащие в молекуле двойную углерод-углеродную связь, называются ***алкенами***, ***олефинами*** или ***этиленовыми углеводородами***. В отличие от соединений, не содержащих в молекуле кратных связей (предельные соединения), алкены носят название **непредельных или ненасыщенных** соединений. Атомы углерода при двойной связи находятся в sp^2-гибридном состоянии: у каждого атома углерода имеются три одинаковые орбитали, лежащие в одной плоскости под углами 120° друг к другу (sp^2-орбитали), а четвертая (p-орбиталь) перпендикулярна этой плоскости. Перекрывание p-орбиталей двух атомов углерода образует вторую (π) связь.

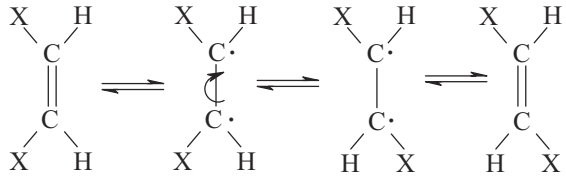


В противоположность свободному вращению вокруг одинарной связи C–C (σ-связи), вращение вокруг двойной связи (σ+π-связи) затруднено, что приводит к существованию **геометрических изомеров** для алкенов, содержащих при двойной связи различные заместители.

	цис-изомер	*транс*-изомер
X = CH_3	μ = 0.33 Д	0
X = Cl	μ = 2.95 Д	0

***цис*-Изомерами** называют соединения, у которых одинаковые заместители расположены по одну сторону двойной связи, у ***транс*-изомеров** одинаковые заместители находятся по разные стороны двойной связи. В отличие от конформеров, геометрические (конфигурационные) изомеры – реально существующие химические соединения, обладающие различными физическими (а иногда и химическими) свойствами, например они имеют

разные величины дипольных моментов (μ). Кроме того, *транс*-изомеры, как правило, отличаются от *цис*-изомеров более высокими температурами кипения и плавления. Для осуществления взаимных переходов геометрических изомеров – разрыва одной из связей С–С и образования бирадикала, в котором будет возможно свободное вращение вокруг связи С–С, – необходима энергия (тепловая или световая). Замыкание двойной связи в бирадикале приводит к образованию другого изомера:

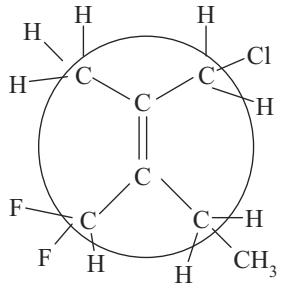


цис-изомер *транс*-изомер

Приведенные названия «*цис*- и *транс*-изомеров» будут однозначно определять строение изомеров в случае только двух видов заместителей при двойной связи (здесь заместители X и H). В случае четырех различных заместителей используется более общая *E*–*Z*-номенклатура. В ***Z*-изомере** (от нем. *Zusammen* – вместе) старшие заместители расположены по одну сторону двойной связи, а в ***E*-изомере** (от нем. *Entgegen* – напротив) – по разные. В этой системе старшим является заместитель, имеющий больший атомный номер.

E-изомер *Z*-изомер

Так, в приведенном примере геометрических изомеров 1-бром-2-хлорпропена наибольшие атомные номера у хлора (17) и брома (35). Изомер, у которого эти атомы расположены по разные стороны двойной связи, будет *E*-изомером, по одну – *Z*-изомером. Если атомы заместителей у этиленового звена одинаковы, то определение старшинства следует делать по «второму слою».



E-изомер

В приведенном примере у этиленовых атомов расположены следующие заместители: $C_{(HHH)}$, $C_{(ClHH)}$, $C_{(CHH)}$, $C_{(FFH)}$. По сумме атомных номеров старшими будут группы CH_2Cl и CHF_2; следовательно, на рисунке изображен *E*-изомер. Аналогичные отнесения можно делать в случае необходимости по третьему слою и т. д. При использовании этой номенклатуры кратные связи рассматривают как сумму одинарных. Например, этильная, винильная и ацетиленовая группы располагаются по старшинству в следующий ряд:

$$CH_3CH_2{-}\ (C_{CHH}) < CH_2{=}CH{-}\ (C_{CCH}) < CH{\equiv}C{-}\ (C_{CCC})$$

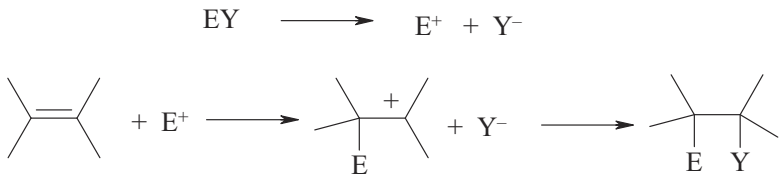
Аналогично располагаются по старшинству кислородсодержащие группы:

$$CH_3CH(OH){-}\ (C_{OCH}) < CH_3CO{-}\ (C_{OOC}) < HO{-}C(O){-}\ (C_{OOO})$$

Химические свойства алкенов

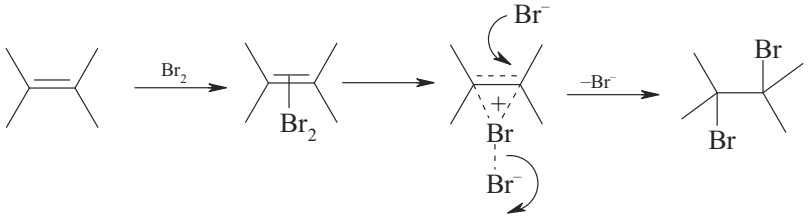
Энергия двойной связи (611 кДж/моль) в этилене или в винильном фрагменте других алкенов не равна сумме энергий двух одинарных σ-связей (703 кДж/моль).

Реакции алкенов можно разделить на два типа – идущие с разрывом кратной связи или ее сохранением. К первому типу относятся реакции ***электрофильного присоединения*** (*AdE* – Addition Electrophilic). Электроны π-связи находятся вне оси между двумя атомами углерода и поэтому доступны для атаки электрофильными реагентами. ***Электрофильные*** («любящие» электроны) реагенты представляют собой катионные частицы или частицы, несущие частичный положительный заряд. Реакция идет с разрывом двойной связи, промежуточным образованием карбокатиона и последующим присоединением противоиона замещающего реагента:

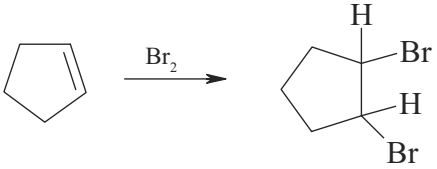


Электрофильной частицей может быть и легкополяризуемая молекула, в которой под действием электронов π-связи происходит поляризации с образованием электрофильного центра. Именно такая ситуация наблюдается в простейшем примере электрофильного присоединения – бромировании алкенов. Процесс идет постадийно: сначала происходит координация молекулы алкена и брома с образованием комплекса, который затем переходит в так называемый «бромониевый» ион, где частичный отрицательный заряд локализован на одном из атомов брома, а частичный положительный – на атомах углерода винильного фрагмента. Следует учитывать, что при этом наибольший положительный заряд сосредоточен на более замещенном атоме углерода винильного фрагмента, так как аналогично карбокатионам

в ряду катионоидных частиц наиболее устойчивы третичные, вторичные менее устойчивы, еще нестабильнее первичные. Именно такой наиболее замещенный атом углерода и будет атаковать анион брома, причем со стороны, противоположной той, с которой произошла координация реагентов.



Такое присоединение носит название ***транс*-присоединения**, т. е. присоединение атомов брома с противоположных сторон. Это не имеет принципиального значения для открытоцепных соединений, где свободное вращение вокруг связи C–C в образующихся дибромидах (исключение – хиральные соединения, см. ниже), но крайне существенно для циклических алкенов.



транс-1,2-дибромциклопентан

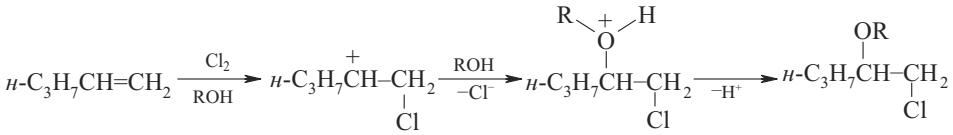
Если процесс идет через образование **бромониевого иона**, то при наличии в среде постороннего аниона он может атаковать бромониевый ион «с тыла», что и происходит, например, при бромировании алкенов в присутствии LiCl в спирте (в этом случае посторонним анионом служит Cl^-).

$$(CH_3)_2C{=}CHCH_3 + Br_2 \xrightarrow[\text{спирт}]{\text{LiCl}} (CH_3)_2\underset{\underset{Cl}{|}}{C}\text{–}\overset{\overset{Br}{|}}{C}H\text{–}CH_3$$

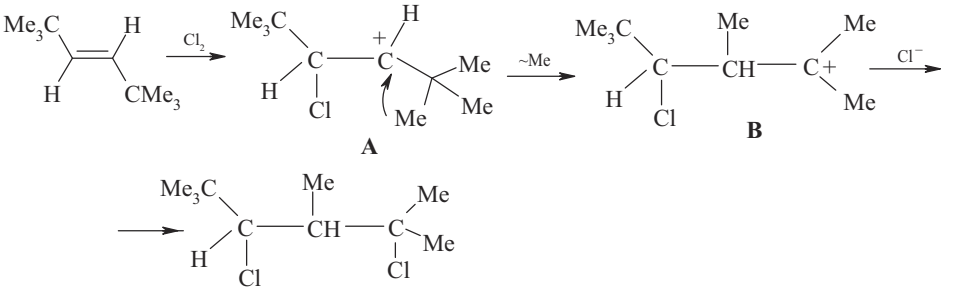
Анионы, присоединяющиеся на втором этапе к атомам углерода, предоставляют свои электроны для образования связи, они проявляют нуклеофильные («любящие» положительный заряд) свойства и сами играют роль ***нуклеофилов***. Реакции электрофильного замещения, в которых на второй стадии происходит присоединение нуклеофилов, не входящих в состав первоначально атакующего реагента, называются реакциями ***сопряженного присоединения***.

Из реакций галогенирования препаративное значение имеют только бромирование и хлорирование. Иод оказывается малоактивным (хотя и имеет большую склонность к образованию иодониевых ионов), кроме того, образующиеся дииодиды неустойчивы. С фтором, как и в случае алканов, происходит разрушение молекулы.

При хлорировании алкенов могут наблюдаться различные побочные процессы, что обусловлено меньшей склонностью хлора к образованию хлониевого иона и большей возможностью существования промежуточных хлорзамещенных карбокатионов. В связи с этим возрастает роль сопряженного присоединения, например, при проведении реакции в нуклеофильных растворителях (спирты, вода, которые проявляют нуклеофильные свойства благодаря наличию неподеленной пары электронов на атоме кислорода).

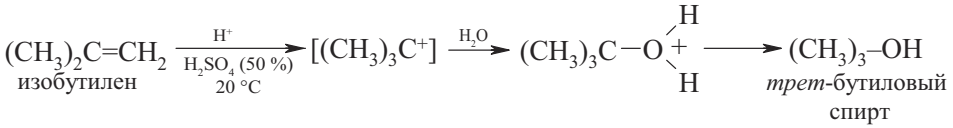


Однако основными побочными процессами для реакций, идущих через образование карбокатионов, являются скелетные перегруппировки, движущая сила которых – стремление к образованию наиболее устойчивого катиона.



Миграция метильной группы (обозначена ~Me) в первоначально образующемся катионе **A** приводит к более стабильному третичному катиону **B,** в результате присоединения к которому Cl^- образуется 1,3-дихлорид вместо ожидаемого 1,2-дихлорида (имеется ввиду взаимное расположение атомов хлора).

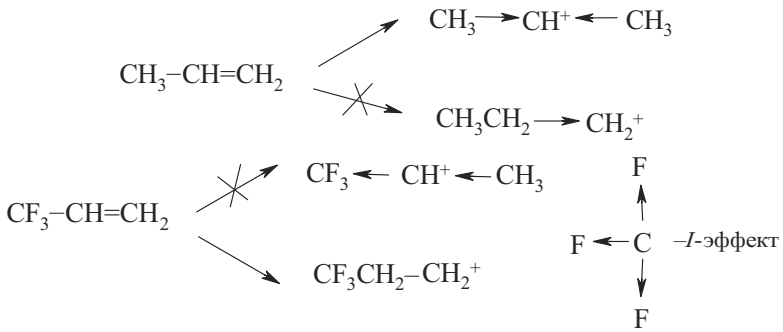
Гидратация алкенов (присоединение молекулы воды) идет в кислой среде, в этом случае электрофилом служит протон:



В настоящее время в промышленности гидратацией этилена и пропилена получают, соответственно, этанол и пропанол-2.

К реакциям электрофильного присоединения принадлежат и процессы гидрогалогенирования (присоединение HHal) алкенов. В случае несимметричных алкенов теоретически возможно два варианта региоориентации присоединения HHal. Ранее ***Марковников*** сформулировал правило, по которому водород присоединяется к более гидрогенизированному атому углерода. В современном варианте правило Марковникова можно сформулировать так: «***первоначальное***

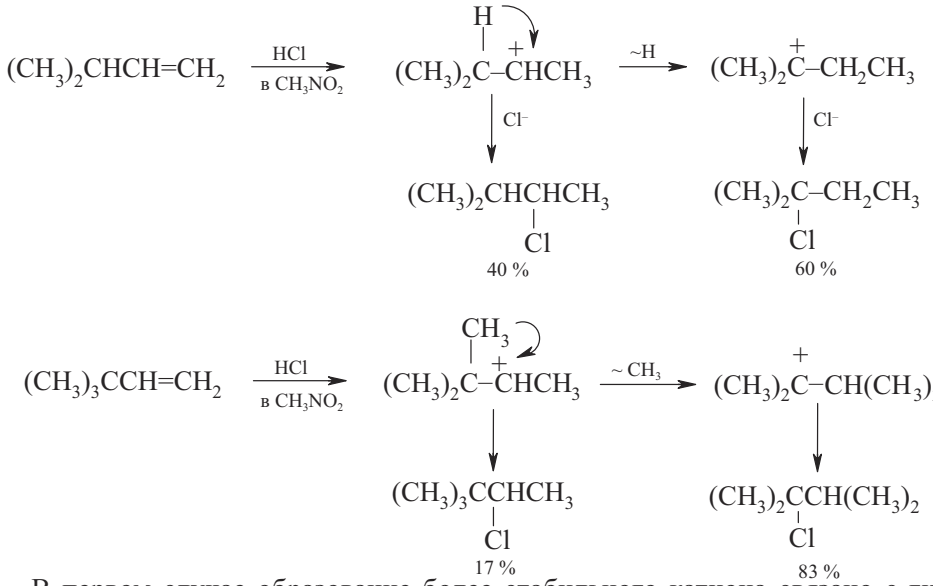
присоединение протона по двойной связи несимметричного алкена идет с образованием наиболее стабильной катионоидной частицы»



Действительно, в случае пропилена присоединение HHal идет по правилу Марковникова в классической формулировке, тогда как для трифторпропилена, на первый взгляд, оно идет против правила Марковникова. На самом деле оба процесса строго подчиняются современной трактовке этого правила. Дело в том, что трифторметильная группа, из-за того что атомы фтора имеют большую электроотрицательность, чем атомы углерода, обладает отрицательным индуктивным эффектом. А он, в свою очередь, дестабилизирует карбокатионный центр.

В реакциях присоединения HCl из-за меньшей нуклеофильности Cl^- (по сравнению с Br^-) промежуточный карбокатион живет дольше, что приводит к разнообразным (в первую очередь, перегруппировочным) побочным процессам.

Рассмотрим две реакции гидрохлорирования.



В первом случае образование более стабильного катиона связано с гидридным перемещением, во втором – с миграцией метильной группы.

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ 3

1. УГЛЕВОДОРОДЫ 4

1.1. АЛКАНЫ 4
Химические свойства алканов 6
Органическая масс-спектрометрия 13

1.2. АЛКЕНЫ 15
Химические свойства алкенов 17
Окисление алкенов в жестких условиях 23
Восстановление алкенов 25
Гидроборирование алкенов 26
Присоединение карбенов 28
Реакции алкенов, не затрагивающие двойную связь 28

1.3. ДИЕНЫ 30
Сопряженные диены (1,3-диены) 30
УФ-Спектроскопия 32
Химические свойства 1,3-диенов 33
Реакция Дильса–Альдера 36
Полимеризация 37

1.4. АЛКИНЫ 38
Реакции ацетиленов с участием тройной связи 40
Окисление алкинов 43
Восстановление алкинов 44
Гидроборирование алкинов 45

2. АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ 46

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса 47
Химические свойства аренов 50
Восстановление ароматических систем 51
Реакции с участием боковых цепей 51
Галогенирование боковых алкильных цепей 53
Электрофильное замещение в ароматическом ряду 54
Нитрование 55
Галогенирование 56
Алкилирование по Фриделю–Крафтсу 57
Ацилирование по Фриделю–Крафтсу 58

Сульфирование ароматических соединений 60
Влияние заместителей в бензольном кольце на ориентацию электрофильного замещения 61
Синтезы ароматических альдегидов 67
Синтез Гаттермана–Коха 67
Метод Гаттермана 67
Модификация Адамса 68
Метод Реймера–Тимана 68
Формилирование по Вильсмайеру 69

3. НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ 70

3.1. АЛИФАТИЧЕСКОЕ НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ 70
Бимолекулярное нуклеофильное замещение S_N2 71
Мономолекулярное нуклеофильное замещение S_N1 76
Анхимерное содействие 78
Амбидентные нуклеофилы 78

3.2. ЭЛИМИНИРОВАНИЕ 80
Бимолекулярное элиминирование E_2 81
Мономолекулярное элиминирование (E_1) 85
Элиминирование по механизму E_{1cb} 88

3.3. АРОМАТИЧЕСКОЕ НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ 89
Нуклеофильное замещение атома водорода 90
Нуклеофильное замещение галогена 92
Нуклеофильное замещение других групп 94
Замещение неактивированного атома галогена в присутствии металлической меди (реакция Ульмана) 96
Ариновый механизм 96

4. МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ 98
Магнийорганические соединения 98
Цинкорганические соединения 102
Натрийорганические соединения 103
Литийорганические соединения 104

5. СПИРТЫ 106

5.1. ОДНОАТОМНЫЕ СПИРТЫ 106
Кислотность спиртов 106
Основность и нуклеофильность спиртов 107
Реакции замещения гидроксильной группы 108
Получение простых эфиров (нуклеофильное замещение гидроксильной группы на алкоксильную) 109

Замещение гидроксильной группы на галоген . . . 110
Окисление спиртов . . . 112
Дегидратация спиртов . . . 113

5.2. МНОГОАТОМНЫЕ СПИРТЫ . . . 114

6. ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ . . . 117

α-Оксиды (эпоксиды, оксиды этилена, оксираны) . . . 118
Краун-эфиры . . . 121

7. КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ . . . 123

Реакции карбонильных соединений с нуклеофильными агентами . . . 124
Реакции с N-нуклеофилами . . . 126
Азины и гидразоны . . . 128
Оксимы . . . 129
Енамины . . . 130
Взаимодействие карбонильных соединений с реактивами Гриньяра . . . 132
Реакция Виттига . . . 133
Реакции карбонильных соединений со слабыми нуклеофилами . . . 133
Ацетали . . . 135
Реакция карбонильных соединений с пентахлоридом фосфора . . . 136
Реакции карбонильных соединений, протекающие через стадию образования енольных форм . . . 137
Альдольно-кротоновые конденсации . . . 137
Конденсации в основных средах . . . 138
Конденсация в кислых средах . . . 140
Конденсации метилкетонов в кислых средах . . . 141
Конденсация разноименных карбонильных соединений . . . 141
Амбидентность енолят-анионов . . . 143
Другие реакции с участием енольных форм . . . 143
Реакция Манниха . . . 144
Окисление кетонов . . . 145
Окисление альдегидов . . . 145
Окисление диоксидом селена . . . 146
Окисление кетонов надкислотами . . . 146
Восстановление карбонильных соединений . . . 147
Восстановление карбонильных соединений по Меервейну–Пондорфу–Верлею (гидридный перенос) . . . 148
Окисление по Оппенауэру . . . 149
Реакция Тищенко . . . 149
Восстановление карбонильных соединений комплексными гидридами металлов . . . 151

7.1. α,β-НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ . . . 151
Реакции со слабыми нуклеофилами . . . 153
Восстановление α,β-непредельных карбонильных соединений . . . 154
Диеновый синтез . . . 154

8. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ . . . 155
Реакционная способность производных карбоновых кислот . . . 156
Эфиры карбоновых кислот (сложные эфиры) . . . 157
Гидролиз сложных эфиров . . . 158
Реакции эфиров карбоновых кислот с аминами . . . 158
Восстановление сложных эфиров . . . 158
Взаимодействие сложных эфиров с реактивами Гриньяра . . . 159
Енолизация производных карбоновых кислот . . . 159
Сложноэфирная конденсация . . . 160
Конденсация сложных эфиров с кетонами . . . 161
Реакция Дарзана . . . 161
Амиды и нитрилы карбоновых кислот . . . 162
Гидролиз амидов и нитрилов . . . 162
Восстановление амидов и нитрилов . . . 163
Взаимодействие амидов и нитрилов с реактивами Гриньяра . . . 164
Перегруппировка Гофмана . . . 165
Перегруппировка Курциуса . . . 165
Соли карбоновых кислот . . . 166
Галогенангидриды и ангидриды карбоновых кислот . . . 166
Ацилирование енаминов . . . 169
Взаимодействие галогенангидридов кислот с реактивами Гриньяра . . . 169
Восстановление галогенангидридов кислот . . . 169
Реакция Геля–Фольгарда–Зелинского . . . 170
Кетены . . . 170

8.1. НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ . . . 173

8.2. ДИКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ . . . 174
Щавелевая кислота . . . 174
Малоновая кислота . . . 175

9. АМИНЫ . . . 177
Качественные реакции, свойственные аминам . . . 178
Разделение аминов . . . 180
Получение аминов . . . 181
Ацилирование аминов . . . 182
Алифатические диазосоединения . . . 183
Получение диазометана . . . 184

10. ВОССТАНОВЛЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ . . . 187
Азоксибензол . . . 188
Азобензол . . . 189
Гидразобензол . . . 189
Ароматические амины . . . 191

11. АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЛИ ДИАЗОНИЯ 193

13.1. РЕАКЦИИ С ВЫДЕЛЕНИЕМ АЗОТА 194
Замещение диазогруппы на фтор (реакция Шимана) 196
Замещение диазогруппы на хлор и бром 196
Замещение диазогруппы на цианогруппу 197
Замещение диазогруппы на нитрогруппу 197
Замещение диазогруппы на иод 197
Замещение диазогруппы на карбоксильную 197
Реакция Мейервейна 198

13.2. РЕАКЦИИ СОЛЕЙ ДИАЗОНИЯ, ИДУЩИЕ БЕЗ ВЫДЕЛЕНИЯ АЗОТА 198
Реакции азосочетания 198
Триазены 200
Получение арилгидразинов 200
Ароматическое нуклеофильное замещение, активируемое диазогруппой 201

12. ФЕНОЛЫ И ХИНОНЫ 203

Кислотность фенолов 204
Реакции фенолов по гидроксильной группе 205
Реакции по ароматическому ядру. Электрофильное галогенирование фенолов . . . 206
Взаимодействие с формальдегидом 208
Окисление фенолов 209
Восстановление фенолов 210
Производные фенола как антиоксиданты 210
Хиноны 210
Окислительные свойства хинонов 212

13. ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ 215

13.1. ПЯТИЧЛЕННЫЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ 215
Методы получения 215
Химические свойства пятичленных гетероциклов 217
Нитрование 218
Сульфирование 219
Галогенирование 219
Формилирование (реакция Вильсмайера–Хаака) 220
Ацилирование 220
Кислотные свойства пиррола 222
Индол 222
Синтез индола 223
Химические свойства индола 223

13.2. ШЕСТИЧЛЕННЫЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ. ПИРИДИН, ХИНОЛИН. 224
Методы синтеза 224
Синтез Скраупа 225
Синтез Дебнера–Миллера 225
Химические свойства пиридина и хинолина 226
Основность 226
Окисление и восстановление 227
Электрофильное замещение в пиридиновом ядре 227
Химия N-оксида пиридина 229
Нуклеофильное замещение в ряду пиридина 230