

Электронные представления в теории строения и электронные структурные формулы.

Молекулы органических соединений образуются из атомов, расположенных в трехмерном пространстве. Разные атомы образуют разное число связей. Молекулы имеют определенное пространственное строение, которое называют геометрией молекулы. Особенности строения каждой конкретной молекулы, прочность связей между составляющими ее атомами объясняются теорией валентности. Основой современной теории валентности является квантовая теория, которая в настоящее время настолько развита, что с помощью ЭВМ можно правильно и достаточно точно предсказать строение небольших несложных молекул. К описанию молекул с позиций квантовой теории существует несколько подходов, однако наиболее широко применяется теория молекулярных орбиталей (сокращенно МО) атомных орбиталей (сокращенно АО). Мы рассмотрим строение молекул в рамках теории МО, так и АО.

Описание строения молекул, естественно, начинается со строения атомов. Когда-то понятие «атом» было исключительно химической категорией. Но в XX веке физики «отняли» у химиков атом, обновили его квантовым содержанием, объяснили атомные спектры, изотопию, радиоактивность и другие экспериментальные наблюдения. Мы кратко рассмотрим физические основы теории атома, а затем перейдем к теории образования химической связи и молекулярным орбиталям простейших молекул.

Ядро занимает лишь незначительную часть общего объема атома, хотя концентрирует почти всю массу атома. Вокруг ядра группируются электроны. Они вносят очень небольшой вклад в общую массу атома, но зато занимают большой объем и обуславливают размеры атома. Главная концепция современной теории микромира состоит в том, что в атомной шкале частицы и волны незаметно переходят друг в друга, т.е. частицы имеют свойства волн, а волны - свойства частиц. Несмотря на то, что волновая природа фотонов (то есть света) была установлена давно, почти никто до 1925 г. не принимал всерьез точку зрения, согласно которой вещество (например, электроны, атомы) подобно волне, а не корпускулярно. Но в 1925 г. Дэвиссон и Джермер открыли дифракцию (т.е. волновые свойства) электронов на кристаллической решетке. Опыт по дифракции, позднее проведенный с другими частицами, включая молекулярный водород, четко показал, что частицы имеют волновые свойства. В 1924 г. Л. Де Бройль предположил, что любая частица, движущаяся с моментом количества движения p , должна иметь в некотором смысле длину волны, выражаемую как $\lambda = h/p$, где h - постоянная Планка. В 1926 г. Э. Шредингер предложил уравнение, которое применимо для любой системы (электрона, движущегося автомобиля и т. д.) и решением которого является волновая функция этой системы.

Можно сказать, что роль уравнения Шредингера в квантовой теории такая же, как роль уравнений Ньютона в классической механике: их часто называют «вдохновенными постулатами». Уравнения Ньютона позволяют рассчитать траекторию частицы, а уравнение Шредингера - ее волновую функцию.

Напишем уравнение Шредингера для простейшего случая частицы, которая может свободно двигаться в одном измерении. Она имеет вид

$$(-\hbar^2 / 2m)(d^2 \psi / dx^2) + V\psi = E\psi$$

где ψ - волновая функция; V - потенциальная энергия частицы в точке x ; E - ее полная энергия (кинетическая плюс потенциальная); \hbar («аш» перечеркнутая) - постоянная Планка, деленная на 2π ; m - масса частицы.

Вы уже имеете определенное представление о квантовомеханической теории строения молекулы, о модели электрона в молекуле. Напомню вам лишь некоторые моменты.

1. Состояние системы описывалось определенным набором постоянных, именуемых квантовыми числами:

главное – n

орбитальное – l

магнитное – m

спиновое квантовое число – m_s

2. Энергия электрона, вообще говоря, должна зависеть от всех трех квантовых чисел, или, по крайней мере, от двух, однако уникальной особенностью атома водорода (но не других атомов) является то, что энергия электрона зависит только от n . По этой причине n называется главным квантовым числом.

В зависимости от n все орбитали разбиваются на группы (электронные слои). Изменение значения n (переход от одного слоя к другому) соответствуют существенные изменения в энергетических уровнях.

l – Определяет геометрическую конфигурацию (разновидность) орбитали и электронного облака. Изменение l при постоянном n , сопряжено с меньшими изменениями энергетических уровней, чем изменение n .

m – Определяет пространственную ориентацию соответствующей орбитали. Число возможных значений m при данном l показывает, сколько существует орбиталей данной разновидности. Изменение m при постоянных n и l не сопряжено с изменением энергетического уровня, т.е. все орбитали одной и той же разновидности в одном и том же слое характеризуются одним и тем же энергетическим уровнем.

В зависимости от l существуют следующие разновидности орбиталей:

а) s -орбитали ($l=0$) – обладают центральной симметрией и имеют форму шара.

б) p -орбитали ($l=1$) – обладают главной осью симметрии и представляют собой тело вращения «восьмерки» вокруг продольной оси.

в) d -орбитали ($l=2$) – могут быть представлены четырьмя объемными «лепестками».

г) f -орбитали ($l=3$) – менее существенны с точки зрения построения моделей, применяемых, в органической химии и не рассматриваются.

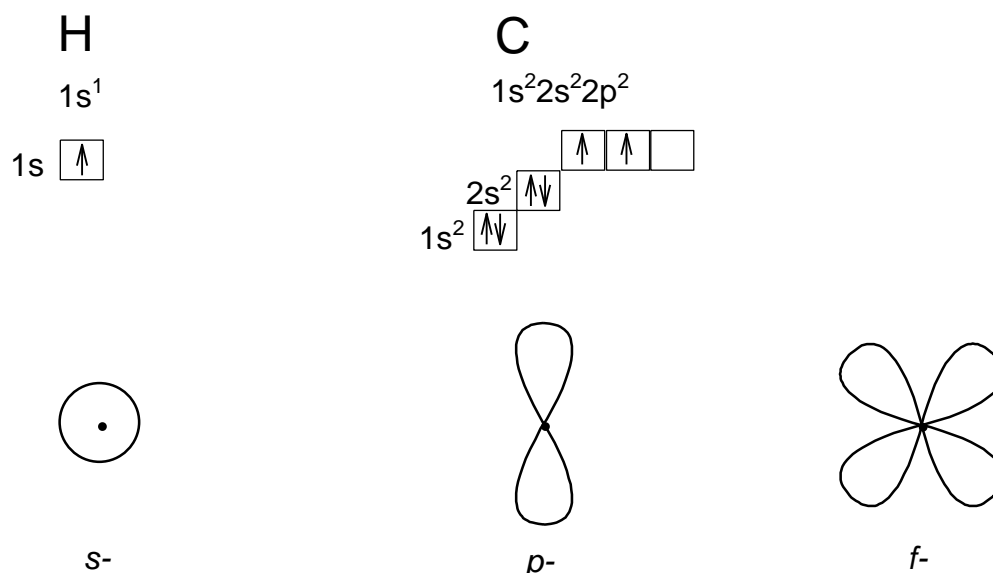


Рис.1 (черная точка обозначает ядро)

m_s – Спиновое квантовое число имеет два возможных значения $+1/2$ и $-1/2$, и соответствующие двум возможным направлениям ориентации собственного вращательного (магнитного) момента электрона.

При размещении электронов на орбитали следует учитывать принцип Паули – в данной системе не может быть двух электронов с тождественным набором квантовых чисел, т.е. на каждой атомной орбитали можно разместить не более двух электронов, причем они должны отличаться знаками спиновых квантовых чисел (антипараллельные спины).

Второе правило – правило Гунда – которое следует учитывать при заполнении орбиталей, относится к размещению электронов на орбиталях одной и той же разновидности (равное значение l) одного и того же электронного слоя. Согласно правилу на такие орбитали сначала размещают по одному электрону, причем спиновые квантовые числа этих электронов должны совпадать по знаку (параллельные спины). Внешний электронный слой нейтрального атома называется валентным, а соответствующие орбитали и электроны – валентными орбиталями и электронами.

Любая атомная орбиталь, в том числе и валентная может быть только в трех состояниях:

- 1) вакантная орбиталь ()
- 2) орбиталь занятая одним электроном с некомпенсированным спином (↑)
- 3) орбиталь занятая двумя электронами с компенсированными спинами (↑↓) – неподеленная электронная пара

Важное значение имеет пространственное расположение орбиталей.

S -орбитали первого слоя ($1s$ -орбиталь) представляет собой шар, охваченный также

шарообразной $2s$ -орбиталью второго

слоя. Вокруг шара $2s$ -орбитали

расположены симметрично три $2p$ -

орбитали в виде «гантелей»,

ориентированных вдоль трех

координатных осей и обозначаемых

соответственно: P_x , P_y , P_z . $3s$ -орбиталь

обладает также шаровой симметрией,

как $2s$ - и $1s$ - орбитали. Взаимное

расположение $3P_x$, $3P_y$, $3P_z$

аналогично расположению $2p$ -

орбиталей. «Лепестки» $3d$ -орбиталей

располагаются в промежутке между

«гантелями» $3p$ -орбиталей. Но так как $3d$ -орбитали менее существенны с точки зрения

построения атомных моделей в элементарной органической химии и в, то, же время

сложно для изображения, то подробнее оно здесь не рассматривается.

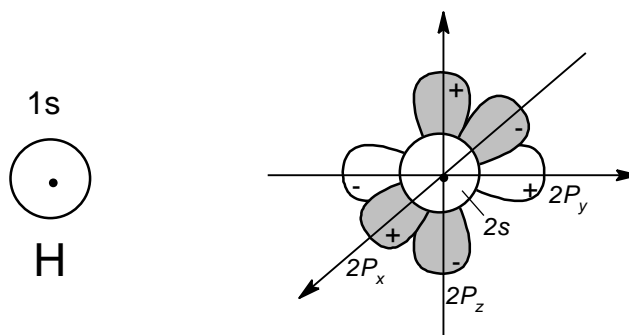
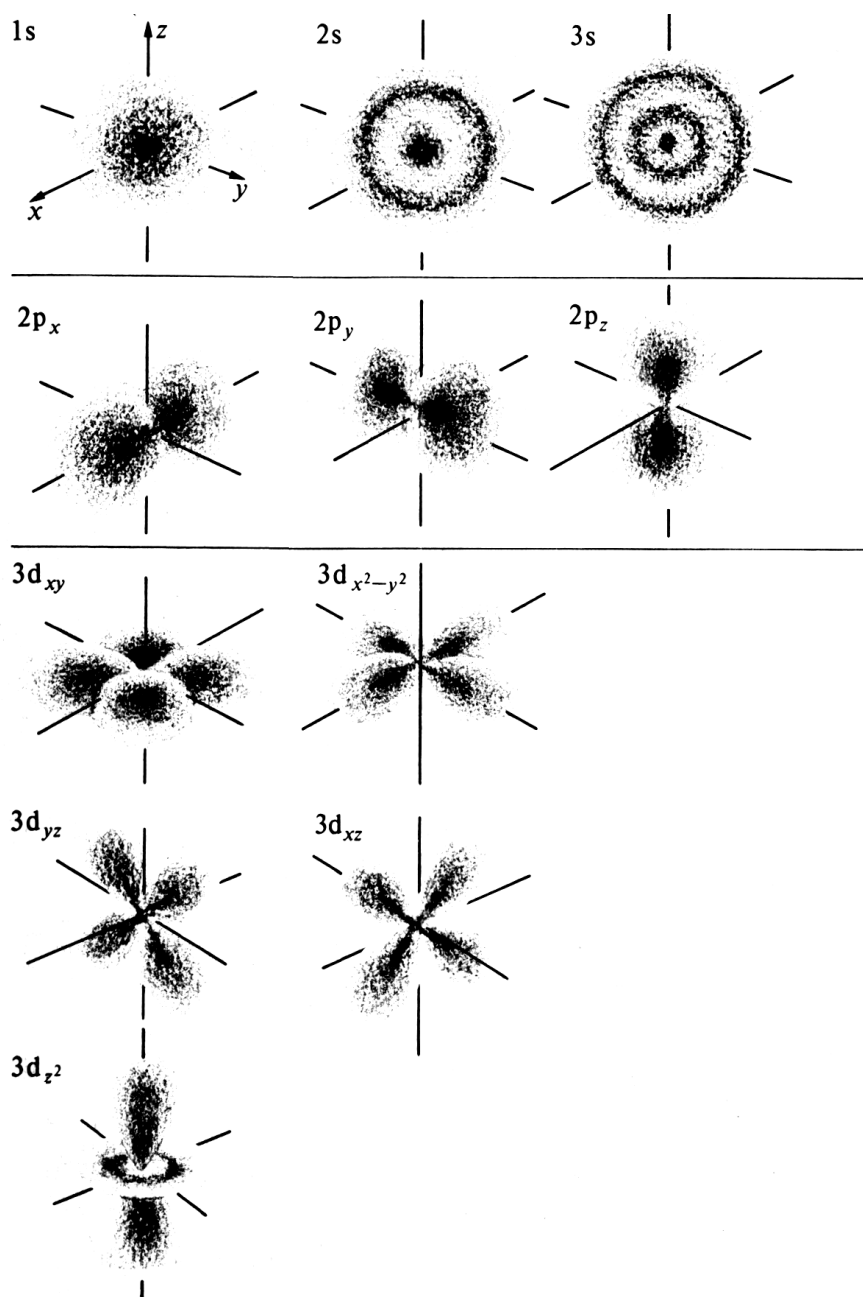


Рис.2 Видна пространственная недоступность $2s$ -орбитали негибритизированного атома углерода для перекрытия с $1s$ -орбиталью атома водорода.



Распределение плотности некоторых атомных орбиталей.

Скорость многих реакций органических соединений зависит от того, насколько эффективно взаимодействуют, т.е. перекрываются, молекулярные орбитали реагентов. Объемистые группы (например, трет-бутильная) препятствуют сближению реагентов, снижают степень взаимодействия орбиталей (иногда до нуля) и поэтому затрудняют реакцию. Для оценки стерических эффектов необходимо иметь представление о том, каковы размеры орбиталей и насколько далеко они распространены от ядра. Поскольку молекулярные орбитали получаются из атомных орбиталей, размеры атомных орбиталей играют решающую роль. Размеры атомных орбиталей определяют и то, что мы называем «размерами атома».

Каковы, например, размеры атома водорода в его основном электронном состоянии? Можно рассуждать так: поскольку при удалении от ядра орбиталь спадает экспоненциально, атом бесконечно велик, так как амплитуда волновой функции

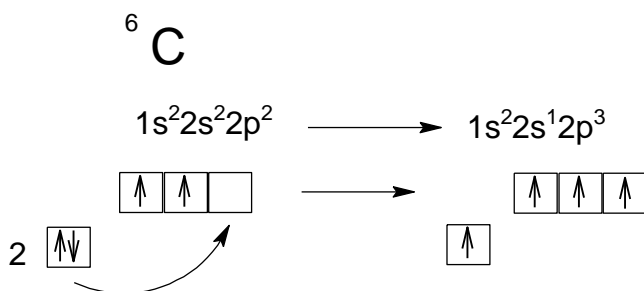
(орбитали) достигает нуля лишь в пределе бесконечного расстояния от ядра. Эта точка зрения принципиально правильна, но вряд ли она приемлема для химии.

Другая точка зрения состоит в том, чтобы считать за размер атома радиус, на котором наиболее вероятно найти электрон. Наиболее вероятным радиусом, при котором будет найден электрон, для 1s-орбитали является радиус Бора $a_0=0.53 \text{ \AA}$ (53 пм). Радиус наибольшей вероятности в случае 2 s-орбитали водорода имеет величину 2.76 \AA (276 пм). Таким образом, с увеличением энергии атома, т.е. при его возбуждении, его размеры увеличиваются. По мере увеличения атомного номера (Z) элемента орбитали «поджимаются» к ядру и наиболее вероятный радиус будет равен $53 \text{ пм}/Z$, где Z - заряд ядра.

Атом	H	He	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Наиболее вероятный радиус 1s-орбитали (\AA)	0.53	0.26	0.18	0.13	0.11	0.088	0.076	0.066	0.059	0.053

Таким образом, 1s-орбиталь атома углерода в 6 раз меньше 1s-орбитали атома водорода.

В квантовой механике предполагается, что двух валентный углерод, возбуждаясь, превращается в четырехвалентный.

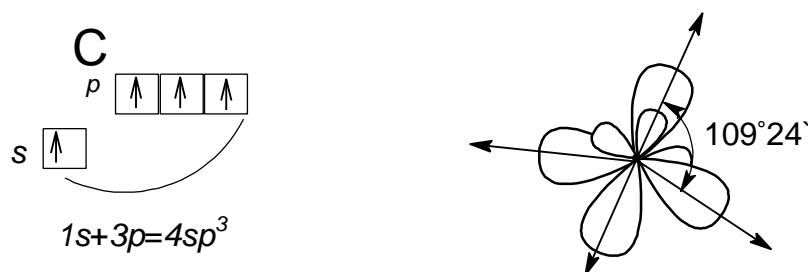


Возможность такого процесса связанного с большой затратой энергии (161,5 ккал/моль) объясняется тем обстоятельством, что такая затрата энергии должна быть с избытком компенсирована при образовании двух новых связей четырехвалентного углерода (186 ккал/моль). Но тут возникает иное противоречие: s - и p - электроны имеют различную пространственную конфигурацию и как следствие первое – неравноценность образующихся связей и с другой стороны второе – пространственная недоступность $2s$ -электронов углерода для образования связей. Квантовая механика, основываясь на принципе суперпозиций, предполагает ввести понятие о гибритизированных атомных орбиталях. Под этим понятием понимается замена некоторого количества валентных атомных орбиталей таким же числом новых так называемых гибридных орбиталей – которые могут быть составлены с привлечением s - и различного числа p - и d -орбиталей.

Для органической химии важны в первую очередь гибридизация с участием s - и p -орбиталей. Каждому из этих вариантов соответствует определенное валентное состояние.

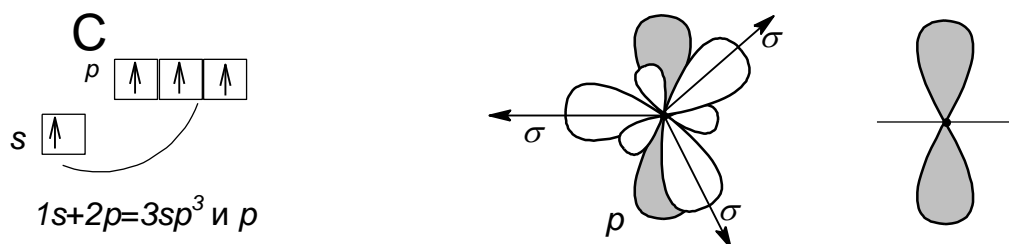
Введение понятия гибридизации не обусловлено ни математической, ни физической необходимостью, а продиктовано лишь желанием найти наиболее простое описание связи. Гибридные орбитали позволяют пользоваться представлениями о локализованных двухэлектронных двухцентровых связях, которые играли и играют очень важную роль в теоретической химии. Гибридные орбитали помогают понять пространственное строение молекул, например, почему молекула воды имеет угловую, аммиака- пирамидальную, а метана - тетраэдрическую конфигурацию.

SP³-ГИБРИТИЗАЦИЯ – (первое валентное состояние) заключается в замене s -орбитали всех трех p -орбиталей четырьмя гибридными σ -орбиталями, направленными от центра правильного тетраэдра к его вершинам и образующими между ними своими осями симметрии углы $109^{\circ}24'$.



Эта гибридизация называется тетраэдрической и ей соответствует s -характер гибридных орбиталей, равный $1/4$.

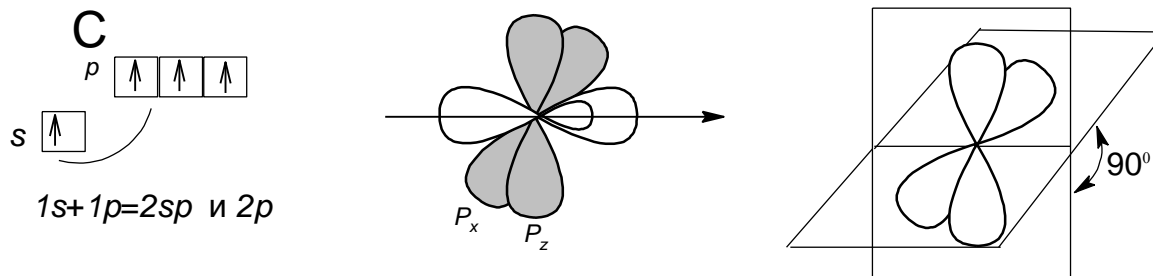
SP²-ГИБРИТИЗАЦИЯ – (второе валентное состояние) осуществляется путем замены s -орбитали и двух p -орбиталей тремя гибридными σ -орбиталями.



Оси симметрии расположены в одной плоскости и направлены от центра правильного треугольника к его вершинам, образуя между собой углы 120° . Ось симметрии не затронутой гибридизацией p -орбитали направлена перпендикулярно к плоскости σ -орбиталей. sp^2 -гибридизация называется тригональной, s -характер гибридных орбиталей равен $1/3$.

SP-ГИБРИТИЗАЦИЯ – (третье валентное состояние) заключается в замене s - и p -орбитали двумя идентичными гибридными орбиталями, именуемыми σ -орбиталями. Они образуют вместе с двумя незатронутыми p -орбиталями характерную для данного состояния.

По форме σ -орбитали отличаются от s - и p -орбиталей. Каждая из них обладает осью симметрии вытянутая вдоль последней в какую-то одну сторону от ядра, т.е. обладают пространственной направленностью ∞ . При этом оси симметрии обеих σ -орбиталей в случае sp -гибридизации совпадают, а угол между их направлениями равен 180° . Пространственное расположение следующие:



Электронная плотность в гибридных орбиталях распределена неравномерно она смещена в сторону, той ее части, которая участвует в образовании связи.

Согласно данным расчета, относительная эффективность перекрывания атомных орбиталей возрастает в последовательности:

$$s = 1,00$$

$$p = 1,72$$

$$sp^1 = 1,93$$

$$sp^2 = 1,99$$

$$sp^3 = 2,00$$

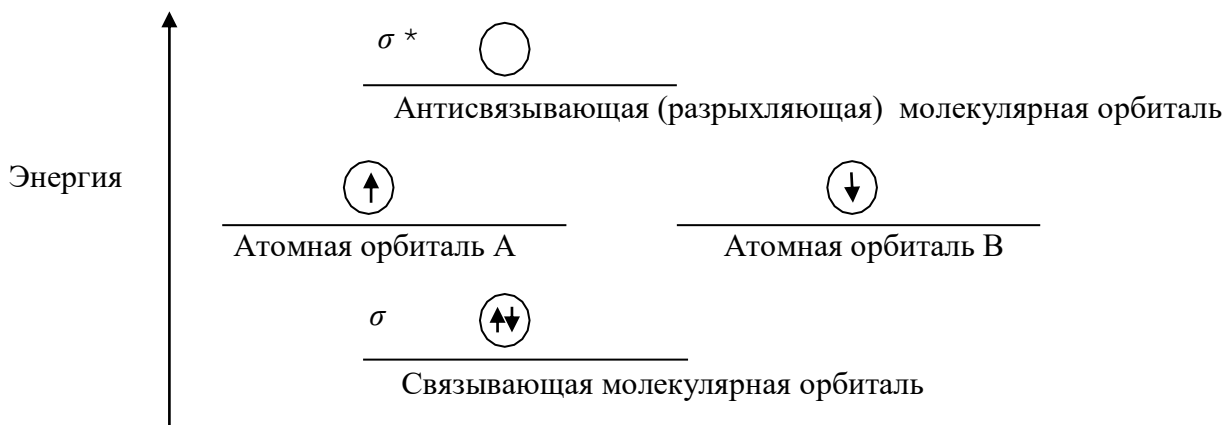
Теперь ясно, почему использование гибридных орбиталей, например sp^3 -гибридных орбиталей в связывании одного атома углерода с четырьмя атомами водорода при образовании молекулы метана, приводит к возникновению более прочных связей.

Гибридные орбитали хорошо соответствуют представлениям классической теории химической связи, согласно которой связь осуществляется парой электронов, локализованных между ядрами двух атомов, образующих связь.

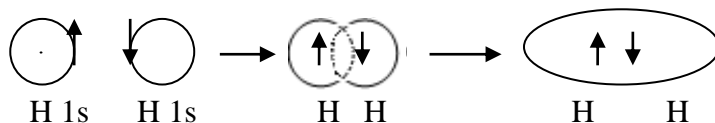
Строение молекулы с точки зрения молекулярных орбиталей является логическим следствием атомной орбитальной картины. При рассмотрении атомных орбиталей электроны вокруг ядра атома относили к разным энергетическим уровням-орбиталям атома. Этот метод, применяемый здесь лишь по отношению к внешним, или валентным, электронам атома, позволяет создать молекулярную орбиталь из каждой атомной орбитали, перекрывающейся с другой атомной орбиталью. Таким образом, перекрывание двух атомных орбиталей, по одной от каждого из двух атомов, дает две молекулярные орбитали; шесть перекрывающихся атомных орбиталей от шести атомов дает шесть молекулярных орбиталей и т.д. При заполнении молекулярных орбиталей соблюдаются те же правила, что и при заполнении атомных орбиталей:

1. Каждая молекулярная орбиталь может содержать максимум два электрона; молекулярная орбиталь, относящаяся к ковалентной связи обычно содержит два электрона.
2. При заполнении вырожденных молекулярных орбиталей каждая из них должна получить по одному электрону, прежде чем любая из них получит два электрона.
3. Последовательность заполнения невырожденных молекулярных орбиталей такова, что первой заполняется орбиталь с наименьшей энергией и т.д.

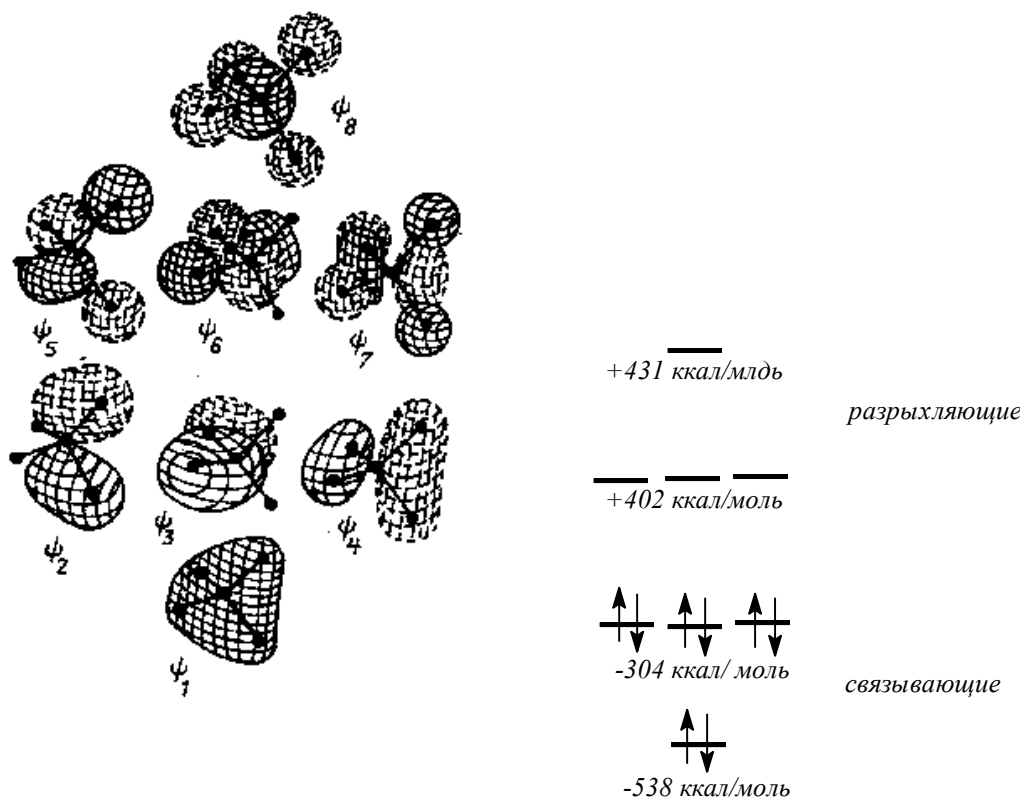
Далее, используя молекулярно-орбитальный подход к описанию валентной связи, разберем самый простой случай, молекулу водорода (H_2) и объясним, почему водород является двухатомным газом, а вы объясните почему гелий – одноатомным. Можно показать, что когда атомы оказываются на достаточно близком расстоянии по отношению друг к другу, их две атомные орбитали переходят в две молекулярные орбитали, одна из которых энергетически выгоднее, чем простая сумма двух отдельных атомных орбиталей, а другая энергетически менее выгодна. Эти две новые молекулярные орбитали охватывают оба атома и каждая из них, может содержать по два электрона:



Схематично образование H_2 можно представить следующим образом:



Энергетически более выгодная молекулярная орбиталь называется связывающей; ее заполнение электронами приводит к образованию стабильной связи между двумя атомами; энергетически менее выгодная молекулярная орбиталь, которая называется антисвязывающей, в основном энергетическом состоянии молекулы не заполнена электронами.



Форма канонических МО молекулы CH_4 . Сплошные и пунктирные линии отражают разные знаки волновой функции. Приведены вычисленные значения энергии орбиталей. Знак «минус» означает выигрыш энергии при заселении орбитали электроном, а знак «плюс» - проигрыш энергии.

Метан. На рисунке приведены контурные диаграммы восьми МО молекулы метана: четыре связывающих (ψ_1 - ψ_4) и четыре разрыхляющих (ψ_5 - ψ_8). Эти орбитали напоминают «надувные шарики».

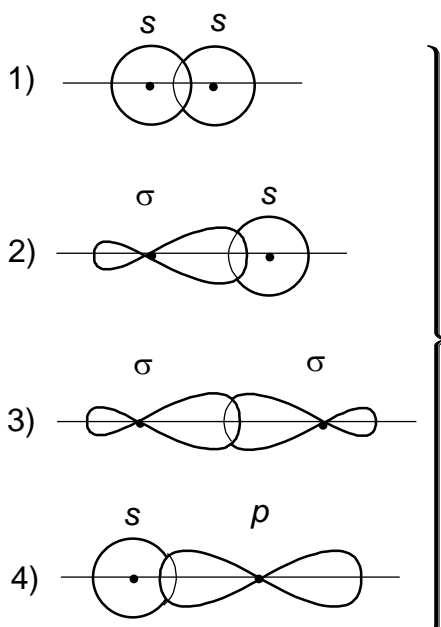
Они получены путем так называемого неэмпирического квантовохимического расчета. Нижняя, «самая связывающая» орбиталь ψ_1 охватывает все пять атомов. Хотя на рисунке показано тетраэдрическое расположение связей, форма орбитали ψ_1 вовсе не говорит об этом. Ясно лишь то, что все пять ядер расположены внутри ψ_1 , но вопрос о том, как они расположены, даже не ставится. Выше орбитали ψ_1 располагаются три вырожденные заполненные орбитали ψ_2 , ψ_3 , ψ_4 . Каждая из этих орбиталей имеет по одной узловой плоскости, проходящей через атом углерода. Орбиталь ψ_2 имеет горизонтальную узловую плоскость, перпендикулярную плоскости чертежа; на ней кроме атома углерода лежат также два атома водорода (левые на чертеже). Орбиталь ψ_3 имеет вертикальную узловую плоскость, расположенную в плоскости чертежа; в ней также

лежат два атома водорода (правые). Таким образом, орбитали ψ_2 и ψ_3 характеризуются нулевой амплитудой орбитали сразу на трех ядрах: С и двух Н, которые расположены в узловой плоскости. Орбиталь ψ_4 имеет вертикальную узловую плоскость, перпендикулярную плоскости чертежа; она проходит через центральный атом углерода.

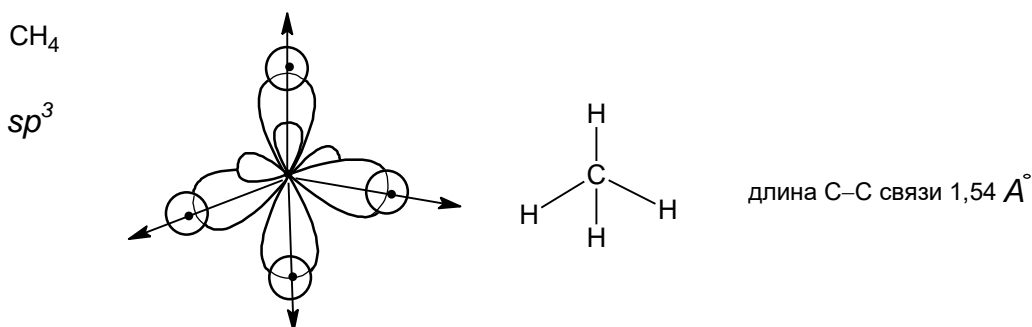
Ранее и в дальнейшем, при обсуждении стабильных связей между атомами, МО рассматриваться не будут.

Химическая связь и электрические свойства молекул.

На основании сказанного можно представить следующие схемы перекрытия атомных валентных орбиталей при образовании связей.

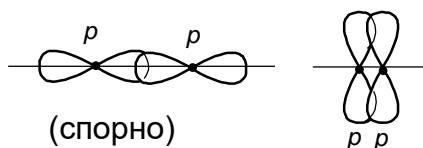


Модели σ -связей характеризуются наличием одной главной оси симметрии, проходящей через ядра обоих связанных атомов. Поэтому степень перекрытия орбиталей и связанная с этим прочность связи не изменяется при вращении одного из атомов вокруг указанной оси симметрии.

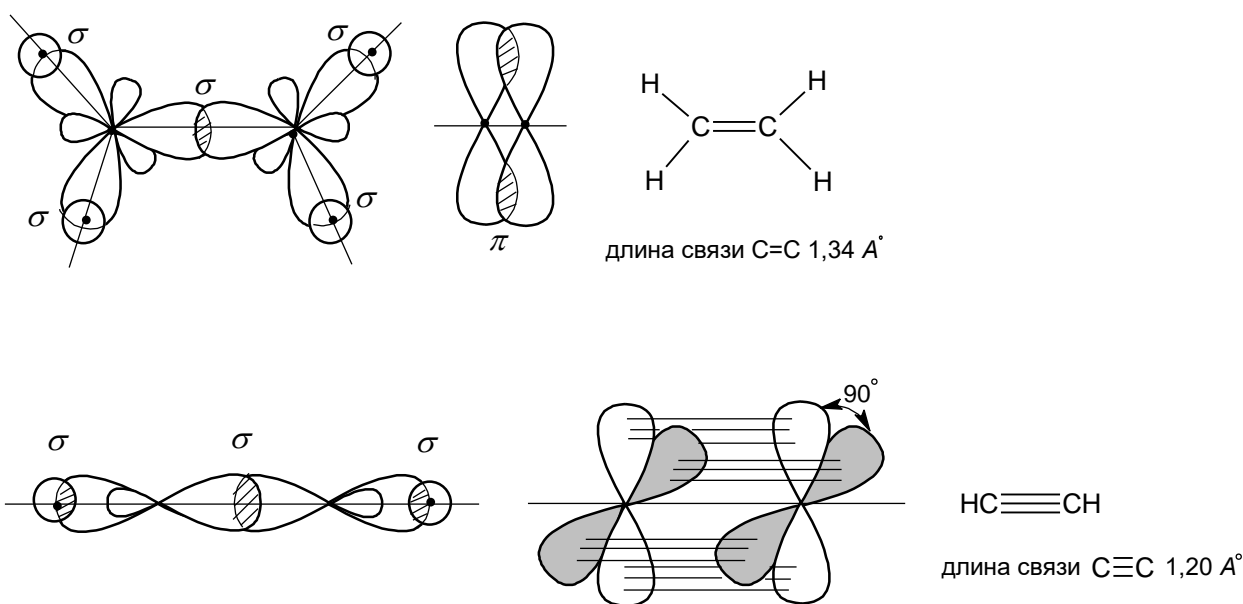


Что-же касается p -орбиталей – возможно лобовое перекрытие, приводящее к

образованию σ -связи (немного спорно, так как выделенные криоскопическим методом кристаллы хлора, имеют тетраэдрическую структуру), а для молекул находящихся во втором и третьем валентном



состоянии максимальное перекрытие p -орбиталей достигается при параллельном взаимном перекрытии соответствующих «восьмерок» вращения. Такое перекрытие приводит к образованию π -связи. Так в молекуле этилена – где углерод находится в sp^2 -гибризованном состоянии и в молекуле ацетилена – где углерод находится в sp -гибризованном состоянии, схема образования связей такова:



В молекуле CH_4 – валентность $v(\text{C}) = 4$ к.ч.=4

$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ $v(\text{C}) = 4$ к.ч.=3

$\text{HC}\equiv\text{CH}$ $v(\text{C}) = 4$ к.ч.=2

Количество σ -связей – определяет координационное число.

Для определения гибридного состояния атома удобно пользоваться следующей формулой:

HON – число гибридных орбиталей

$\text{HON} = \text{число } \sigma \text{ связей} + \text{число неподеленных электронных пар электронов (p)}$

HON	Тип гибридизации
2	sp
3	sp^2
4	sp^3
5	sp^3d
6	sp^3d^2

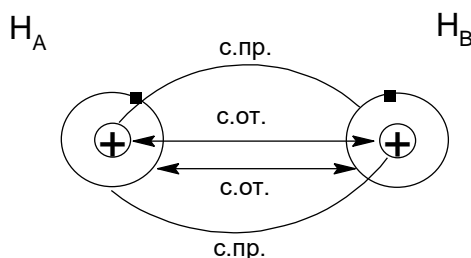
Приведенные выше методы построения молекул, приносит наибольшую пользу химикам органикам. Используя три «типа» углерода (sp^3 -, sp^2 -, sp -гибридизованный), можно построить тысячи органических молекул.

Однако реальная структура молекулы является результатом комбинации сил отталкивания и притяжения, которые связаны с зарядом и спином электрона.

1. Силы отталкивания. Электроны стремятся к максимально возможному удалению друг от друга, поскольку они имеют одинаковый заряд и одинаковый спин, если не спарены (принцип запрета Паули).
2. Силы притяжения, удерживающие молекулы вместе, носят название ван-дер-ваальсовых сил. Электроны притягиваются атомными ядрами, поскольку они имеют противоположные заряды и, следовательно, стремятся занять пространственно между двумя ядрами. Противоположные спины (хотя, вероятно, не благоприятствуют) позволяют двум электронам занимать одну и ту же область. Их можно подразделить на три типа: 1) диполь-дипольное взаимодействие между полярными молекулами, 2) взаимодействие диполь - индуцированный диполь и, наконец, 3) взаимодействие индуцированный диполь - индуцированный диполь, которое еще называют дисперсионным взаимодействием.

Т.о связь образуется при наличии следующих факторов:

1. Для образования ковалентной связи между двумя атомами их валентные орбитали должны частично пространственно перекрываться, причем, чем больше область перекрывания, тем прочнее связь, в свою очередь область перекрытия тем, чем больше электронная плотность орбиталей участвующих в образовании связи (sp^3 -обладает более высокой энергией).
2. Связь образуется если на две такие перекрытые орбитали поместить два электрона с антипараллельными спинами. Если спины параллельны, то возникают силы отталкивания и связь не образуется.
3. Связь возникает в результате специфического взаимодействия электронов и ядер, обусловленного квантовыми законами. Например H_2 :



Если силы притяжения больше чем отталкивания, то образуется молекула (в случае антипараллельных спинов).

Различия между σ -связью и π -связью.

σ -связи	π -связи
1. Образуется путем перекрытия «голова к голове» АО-лей	1. Перекрытие p -орбиталей достигается при параллельном взаимном перекрытии соответствующих «восьмерок» (p и d орбиталей).
2. Цилиндрический заряд симметричен оси связи.	2. Максимум электронной плотности распределен над и под плоскостью симметрии
3. Имеет свободное вращение.	3. Не имеет свободное вращение.
4. Более низкая энергия	4. Более высокая энергия
5. Между двумя атомами может образоваться одна связь.	5. Могут существовать одна или две связи между атомами

Рассматривая виды химических связей в элементарной органической химии, мы с вами параллельно рассмотрим характеристики как атомов образующих эту связь, так и самой связи.

С учетом того фактора, что ионная связь не является объектом исследования элементарной органической химии, начнем с ковалентной связи

Ковалентные связи.

Ковалентные связи, характеризуются рядом свойств. Одно из них - полярность. Два атома, связанные ковалентной связью, имеют общие электроны; их ядра удерживаются одним и тем же электронным облаком. Но в большинстве случаев два ядра владеют электронами не в равной степени; плотность электронного облака вокруг одного ядра больше, чем вокруг другого. Т.о. один конец связи является относительно отрицательным, а другой - относительно положительным, т.е. существуют отрицательный и положительный полюсы. Про такую связь говорят, что она полярна или обладает полярностью.

Для обозначения полярности используют символы δ^+ и δ^- , которые показывают частичные и отрицательные заряды.

Полярность связи определяется электроотрицательностью атомов, образующих связь, т.е. способностью атомов в молекуле притягивать к себе электроны. Чем больше электроотрицательность атома, тем сильнее он притягивает электроны. Чем больше различие в электроотрицательности, тем более полярной должна быть связь.

H	2,1
C	2,5
N	3,0
O	3,5
F	4,0
Cl	3,0
Br	2,8
Y	2,5

Электроотрицательность – это полусуммы энергии ионизации, энергии сродства к электрону.

$$\text{Эл. - ть} = \frac{\text{Эн. ион.} + \text{Эн. ср.к. } e^-}{2}$$

Сродство к электрону определяется энергией, выделяющейся при присоединении электрона к нейтральному атому.

Энергия ионизации – это, то количество энергии, которое необходимо затратить, чтобы оторвать один электрон от нейтрального атома.

Электроотрицательность не всегда постоянная величина, для углерода она колеблется в пределах 2,4–2,6. Электроотрицательность больше у того атома, где *s*-электроны составляют большую долю. Доля *s*- C sp^3 - 25%

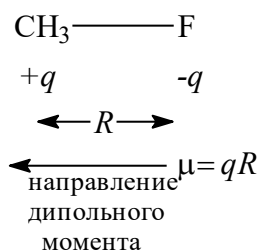
$$C \text{ } sp^2\text{- } 33,3\%$$

$$C \text{ } sp\text{- } 50\%$$

Т.о. электроотрицательность орбиталей углерода изменяется в следующем порядке: $s > sp > sp^2 > sp^3$

Молекула считается полярной, если в ней центр тяжести положительных и отрицательных электрических зарядов не совпадают, а находятся на некотором расстоянии друг от друга. Такая молекула является диполем.

Например, в молекуле метилфторида CH_3F у атома фтора имеется частичный, т.е. меньше единичного электронного заряда, отрицательный заряд, а у атома углерода (точнее, в электростатическом центре группы CH_3) – такой же по абсолютной величине положительный заряд. Значит, молекула CH_3F будет иметь дипольный момент, величина которого определяется полярностью и длиной связи C-F. Кроме величины диполь имеет направление, и условно принято считать, что он направлен от отрицательно заряженного конца к положительному.



Дипольные моменты (μ) обычно выражают в Дебаях (Д), причем $1\text{Д} = 3.336 \cdot 10^{-3}$ Кл.м.

Величина поляризации молекулы может быть охарактеризована дипольным моментом:

$$\mu = e \cdot l$$

где μ - дипольный момент, e – заряд и l – расстояние между центрами тяжести.

Величины дипольных моментов служат мерой относительной полярности различных молекул.

Дипольные моменты и поляризуемость некоторых молекул

Молекула	μ , Д	$\alpha \cdot 10^{24}$, см ³
CCl ₄ (четырёххлористый углерод)	0	10,5
H ₂	0	
Cl ₂	0	
CH ₄	0	
CHCl ₃ (хлороформ)	1,01	8,50
CH ₂ Cl ₂ (дихлорметан)	1,57	6,80
CH ₃ Cl (хлорметан)	1,87	4,53
CH ₄ (метан)	0	2,60
CH ₃ OH (метанол)	1,71	3,23
CH ₃ CH ₂ OH (этанол)	1,69	
C ₆ H ₆ (бензол)	0	10,4
C ₆ H ₅ CH ₃ (толуол)	0,36	
<i>o</i> -(CH ₃) ₂ C ₆ H ₄ (<i>орто</i> -ксилол)	0,62	
He	0	0,20
Ar	0	1.,66

Молекула HF обладает большим дипольным моментом 1,75 Д. Хотя молекула фтористого водорода мала, электроотрицательный фтор сильно притягивает электроны; хотя l мало, заряд e велик, и, следовательно, дипольный момент μ тоже большой.

У метана и четыреххлористого углерода дипольные моменты равны нулю. Индивидуальные связи, по крайней мере, в четыреххлористом углероде, полярны: однако

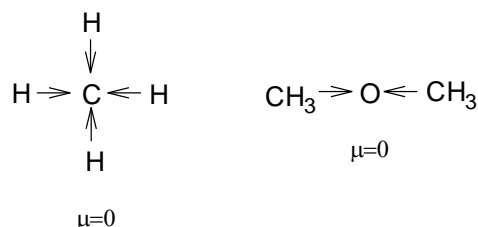
вследствие симметричности тетраэдрического расположения они компенсируют друг друга. В хлористом метиле полярность связи углерод-хлор не компенсируется и дипольный момент хлористого метила равен 1,86Д. Т.о., полярность молекул зависит не только от полярности индивидуальных связей, но также и от их направления, т.е. от формы молекулы. Следовательно, дипольный момент величина векторная.



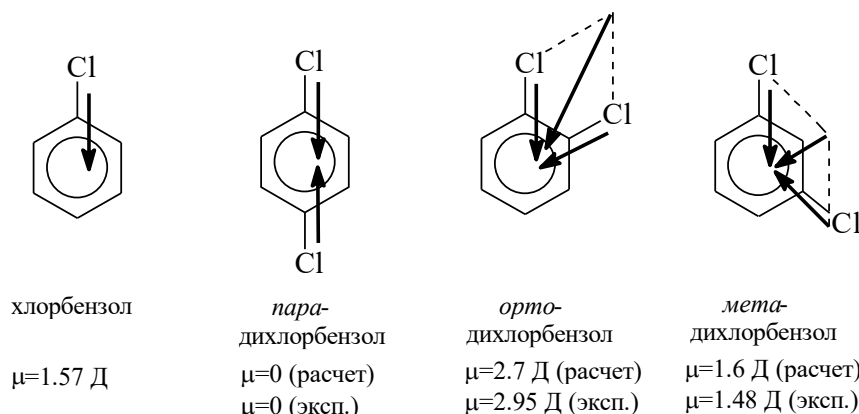
Значения дипольных моментов дают информацию о строении молекул и, кроме того, часто используются для проверки того, насколько верно вычислены молекулярные орбитали. На практике знание величин дипольных моментов необходимо, например, для подбора подходящего растворителя для данного твердого вещества, так как способность растворителя разрушать ионные кристаллы связана с его способностью сольватировать ионы и уменьшать электростатическое взаимодействие, удерживающее ионы в кристалле. Роль полярных молекул растворителя двойная. Во-первых, один конец диполя молекулы растворителя может электростатически притягиваться к иону противоположного знака, и это уменьшает энергию иона. Во-вторых, в растворе уменьшается сила кулоновского взаимодействия между ионами. Это достигается следующим образом. Когда два иона находятся в вакууме на расстоянии R друг от друга, потенциальная энергия их взаимодействия пропорциональна $\epsilon_0 R$, где ϵ_0 - диэлектрическая проницаемость вакуума ($8.854 \cdot 10^{-12}$ Дж $^{-1}$ ·Кл 2 ·м $^{-1}$); однако, когда они помещены в растворитель, энергия уменьшается до $1/4\pi\epsilon_0\epsilon R$, где ϵ - относительная (если принять ϵ_0 за единицу) диэлектрическая проницаемость растворителя. Величина ϵ частично определяется дипольным моментом растворителя, и может оказать большое влияние на силу кулоновского взаимодействия. Например, вода имеет $\epsilon=78$; это значит, что кулоновское взаимодействие в воде уменьшается почти на два порядка по сравнению с вакуумом.

Точную величину дипольного момента измеряют при исследовании вращательных спектров молекул в газовой фазе по сдвигу линий в сильном электрическом поле (эффект Штарка). Если же молекула очень сложна, нелетучая или нестабильна в газовой фазе, то измерение обычно основано на определении относительной диэлектрической проницаемости ϵ образца в массе.

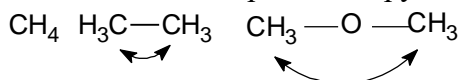
Суммарный дипольный момент многоатомных молекул в большинстве случаев можно разложить по отдельным связям, используя векторную схему аддитивности:



Вследствие взаимной компенсации двух одинаковых противоположно направленных дипольных моментов связей $\mu=0$.



Можно сказать, что данные молекулы еще и химически эквивалентны. Т.е у них одинаковое электронное окружение (одинаковая электронная плотность).

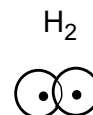


ХИМИЧЕСКИ ЭКВИВАЛЕНТНЫ

Поляризованная π -связь может быть рассмотрена на примере карбонильной группы. На основании экспериментальных исследований дипольных моментов большого числа альдегидов и кетонов известно, что дипольный момент карбонильной группы составляет $\mu \approx 2,7$ Д. Известно, что дипольный момент σ -связи С–О $\mu=1,2$ Д следовательно π -связь поляризована в большей мере чем σ -связь.

$\text{C} \leftarrow \text{H}$, $\text{O} \leftarrow \text{H}$, $\text{C} \rightarrow \text{O}$, $\text{H} \rightarrow \text{F}$ Причина различия дипольных моментов связей кроется в различной полярности и поляризуемости этих связей.

Т.о. к ковалентным неполярным связям относятся все симметричные σ -связи типа Х–Х, где Х–идентичные структурные фрагменты. Можно считать, что порядок таких связей всегда равен единице: Н–Н, С–С, CH_3 – CH_3 и т.д. $\mu=0$.



Поляризуемость. Если неполярную молекулу поместить в электрическое поле напряженностью E , она может приобрести дипольный момент. Это связано с тем, что

электронное распределение в молекуле становится искаженным, а геометрические центры положительного и отрицательного зарядов, которые первоначально совпадали, теперь разделены. Величина такого индуцированного дипольного момента определяется выражением $\mu_{\text{инд}} = \alpha \epsilon_0 E$, где α - коэффициент пропорциональности, называемый поляризуемостью. Поляризуемость имеет размерность объема (см^3 или \AA^3) и возрастает с увеличением объема молекулы (табл. 2.1). Если же молекула имеет постоянный дипольный момент, то в электрическом поле к нему добавляется еще и индуцированный дипольный момент, поскольку полярные молекулы тоже поляризуемы. Тогда в общем виде связь с суммарной относительной диэлектрической проницаемостью выражается уравнением Дебая

$$N(\alpha + \mu^2 / 3\epsilon_0 kT) = 3(\epsilon - 1)(\epsilon + 2),$$

где N - число молекул в единице объема образца; α - поляризуемость молекулы; ϵ_0 - постоянный дипольный момент молекулы; k - постоянная Больцмана; T - абсолютная температура.

Одной из важнейших характеристик связи является энергия диссоциации связи и энергия связи. Количество энергии, затрачиваемое для гомолитического расщепления отдельной связи (разрыва связи) или выделяющееся при образовании двух нейтральных атомов (образование связи), называется энергией диссоциации связи (D). Эта величина характерна для каждой связи и меняется в широких пределах, от непрочных I-I (36 ккал/моль) до очень прочных, например H-F (135 ккал/моль). Не следует путать понятие энергии диссоциации связи (D) с другой характеристикой прочности связи, называемой энергией связи (E). Различие между ними хорошо видно при рассмотрении последовательности разрыва связей в молекуле CH_4 . Можно видеть, что их энергии диссоциации различны.

$$D(\text{CH}_3\text{-H}) = 102 \text{ ккал/моль}$$

$$D(\text{CH}_2\text{-H}) = 105 \text{ ккал/моль}$$

$$D(\text{CH-H}) = 108 \text{ ккал/моль}$$

$$D(\text{C-H}) = 83 \text{ ккал/моль}$$

В тоже время энергия связи углерод-водород в метане $E(\text{C-H})$ – это просто средняя величина: $E(\text{C-H}) = 398/4 = 99,5$ ккал/моль. Следует четко помнить, что при разрыве – всегда затрачивается, а при образовании – всегда выделяется энергия. Знание энергии связи необходимо для расчетов теплового баланса любой химической реакции.

		C-H	99ккал/моль		
F-F	37ккал/моль	C-F	116ккал/моль	H-Cl	135ккал/моль
Cl-Cl	58ккал/моль	C-Cl	81ккал/моль	H-Cl	103ккал/моль
Br-Br	46ккал/моль	C-Br	68ккал/моль	H-Br	87ккал/моль
Y-Y	36ккал/моль	C-Y	54ккал/моль	H-Y	71ккал/моль

Длина связи. Связь можно уподобить пружине, которая позволяет атомам колебаться вблизи некоторого оптимального расстояния (равновесной длины связи), соответствующего минимуму энергии системы из двух ядер. Как и следовало ожидать, расстояние между атомами возрастает, когда связь начинает разрываться. В общем случае при увеличении числа связей между двумя атомами их длина уменьшается. Например, тройная углерод-углеродная связь короче, чем двойная связь углерод-углерод. Простые связи между атомом углерода в различных состояниях гибридизации и данным элементом (например $C_{sp^3}-H$, $C_{sp^2}-H$ и $C_{sp}-H$) почти одинаковы по длине, хотя увеличение s-характера гибридной орбитали участвующей в образовании связи, приводит к некоторому уменьшению связи. Например, C-H-связь в ацетилене несколько короче, чем связь C-H в метане.


Средние длины кратных связей (Å)

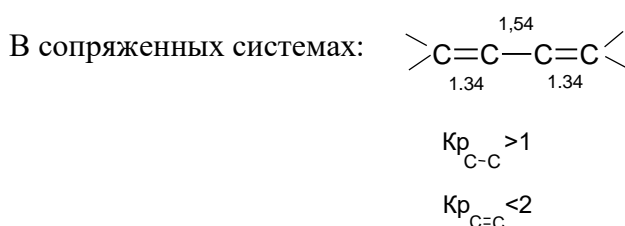
Элемент	C	N	O	Тип связи
C	1,54	1,47	1,43	σ
	1,34	1,28	1,23	$\sigma + \pi$
	1,21	1,16	-	$\sigma + \pi + \pi$

Средние длины кратных связей

Связь	Длина (Å)		Связь	Длина (Å)	
$sp^2-C=C-sp^2$	1.34	$\sigma + \pi$	$sp^2-C=N$	1.30	$\sigma + \pi$
$sp^2-C=C-sp$	1.34	$\sigma + \pi$	$sp-C=N$	1.21	$\sigma + \pi$
$sp-C=C-sp$	1.28	$\sigma + \pi$	$C\equiv N$	1.16	$\sigma + \pi + \pi$
$C\equiv C$	1.20	$\sigma + \pi + \pi$	$sp^2-C=S$	1.70	$\sigma + \pi$
$sp^2-C=O$	1.22	$\sigma + \pi$	$sp-C=S$.56	$\sigma + \pi$
$sp-C=O$	1.16	$\sigma + \pi$	$N=N$	1.25	$\sigma + \pi$
			$N=O$	1.17	$\sigma + \pi$

Кратность связи определяется с использованием длины связи.

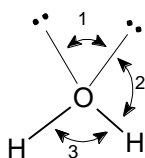
$d_{C-C}=1,54\text{Å}$	Кр(кратность)=1
$d_{C=C}=1,34\text{Å}$	Кр=2
$d_{C\equiv C}=1,20\text{Å}$	Кр=3
	Кр=1,67



Прочность связи между двумя атомами увеличивается с увеличением числа связей между ними. При этом, когда мы говорим о «прочности связи» по отношению к кратным связям, мы имеем в виду энергию, относящуюся ко всем индивидуальным связям.

Валентные углы. Угол между связями (валентный угол) фактически является свойством двух связей, принадлежащих общему атому, и должен рассматриваться как свойство этого атома. Углы межъядерных связей в органических соединениях в основном равны 109,5; 120; 180°. Отталкивание между парами валентных электронов достаточно велико для того, чтобы вызвать отклонение в идеальной геометрии связей. Рассмотрим структуру воды. Атом кислорода в молекуле воды должен находиться в центре тетраэдра, так как должен быть sp^3 -гибридизован. Однако угол Н-О-Н в воде равен лишь 104,5°. Вследствие этого следует ожидать отклонение от идеальной геометрии тетраэдра, так как несвязывающие электронные пары атома кислорода, будут отталкивать друг друга сильнее, чем связывающие электронные пары (связи О-Н). В результате угол между орбиталями, содержащими эти несвязывающие пары, будут увеличиваться, и соответственно будет уменьшаться угол между связями Н-О-Н. Т.о., атом кислорода в воде sp^3 -гибридизован с некоторым искажением, возникающим из-за необходимости уменьшить отталкивание между парами валентных электронов.

Отталкивание электронных пар в молекуле воды

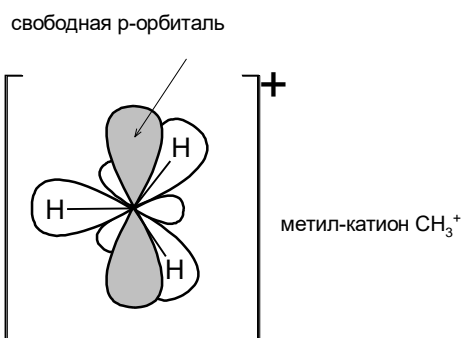
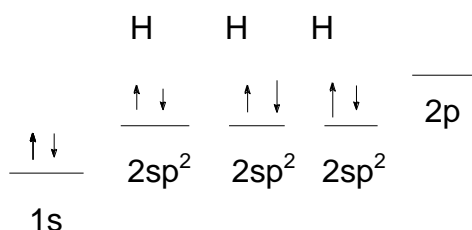


Относительная величина отталкивания

$$1 > 2 > 3$$

Метил – катион (CH_3^+) – высокореакционная частица с дефицитом электронов, в котором имеются три связи вокруг атома углерода. Плоское расположение с углами между связями, равными 120° , позволяет достичь максимального разделения этих электронных пар. Поэтому в соответствии с теорией отталкивания электронных пар валентной оболочки мы можем с уверенностью предсказать, что атом углерода будет sp^2 -гибризованным. p-Орбиталь атома углерода свободна.

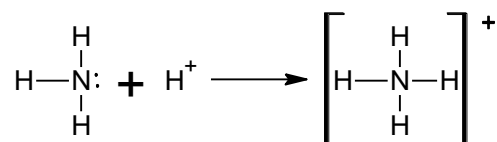
Образование связи в метил-катионе CH_3^+



см. ниже.

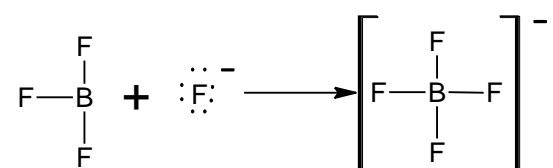
Возможен и иной механизм образования ковалентной связи, играющей особенно важную роль в химии комплексных соединений.

До сих пор мы считали, что при образовании ковалентных связей перекрываются две полузаполненные атомные орбитали. Тем не менее, можно представить целиком заполненную молекулярную орбиталь, образованную за счет перекрывания одной совершенно заполненной и одной вакантной атомных орбиталей. При присоединении протона к NH_3 образуется четвертая ничем не отличающаяся от остальных связей, кроме своего происхождения.

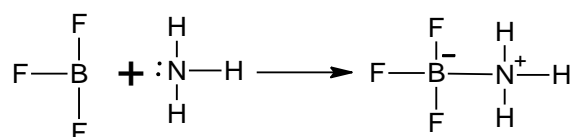


Таким образом, эта связь образуется за счет вакантной орбитали одного атома и электронной пары другого атома – **донорно-акцепторная связь**. Атом или ион, отдающий свою электронную пару для образования связи, называется **донором**. Атом или ион с незаполненной внешней электронной оболочкой, обобщающий электронную пару называется **акцептором**.

При реакции трехфтористого бора с анионом фтора четвертая связь B–F в анионе образуется за счет неподеленной электронной пары иона фтора:

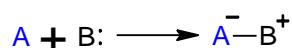


Образовавшаяся четвертая связь ничем не отличается от трех других. Иллюстрацией этого типа реакций служит также реакция трифторида бора с аммиком:



Связь, образуемая в результате показанных реакций аналогична любой другой σ -связи. В случае NH_3/BF_3 образование σ -связи сопровождается возникновением противоположных по знаку зарядов на соседних атомах. Результирующая комбинация σ -связи и электростатического притяжения (притяжения между противоположными зарядами) известна как семиполярная (координационно-ковалентная) связь. Т.о. образуемая при протонировании аммиака связь N–H, не является семиполярной. Выявление семиполярной связи не требует особого понимания реакции, в результате которой она образуется (за счет перекрытия заполненных и свободных орбиталей). Необходимо, наличие противоположных зарядов на концах σ -связи.

Общая схема:

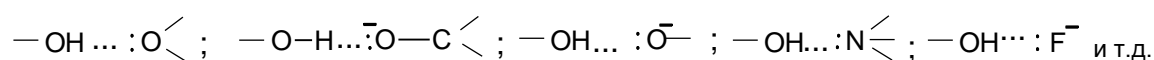
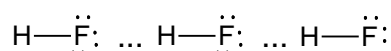
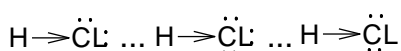


A и V - электронейтральны.

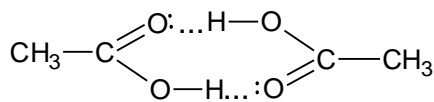
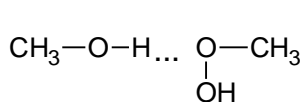
Частный случай, когда в качестве акцепторного центра выступает атом водорода, что приводит к образованию водородной связи.

Акцепторные свойства атома водорода проявляются при условии, что удерживающая его ковалентная связь достаточно полярна, причем водород является положительным концом соответствующего диполя. Это реализуется, если водород ковалентно связан с более электроотрицательным атомом, чем углерод, элементов: азотом, кислородом и галогенами.

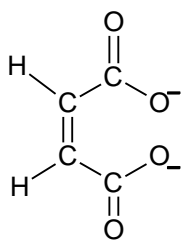
Водород протонизирован. При этом *s*-орбиталь атома водорода частично вакантна и может принять некоторую долю неподеленной электронной пары чаще у гетероатомов с неподеленной электронной парой, за счет чего и образуется водородная связь.



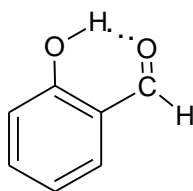
Различают межмолекулярные и внутримолекулярные связи:

а) межмолекулярные

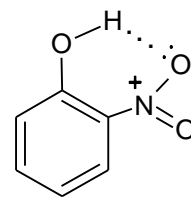
~13-14 ккал/моль существует в димерной форме, следовательно температура кипения больше чем соответствующих изомеров.

б) внутримолекулярные

анион малеиновой кислоты

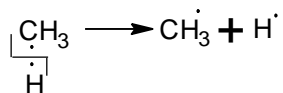
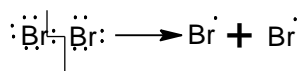


салициловый ангидрид

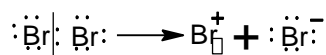


о-нитрофенол

Разрыв химической связи может происходить гомолитически и гетеролитически:

гомолитически

образуются радикалы

гетеролитически

образуются радикалы

Br_2^+ — электрофильная частица

$:\ddot{\text{Br}}:^-$ — нуклеофильная частица

Любая частица (или молекула) способная принимать пару электронов — электрофильная частица (или молекула). Нуклеофилом называется частица или молекула со своей электронной парой способная к образованию химической связи с учетом этой пары.

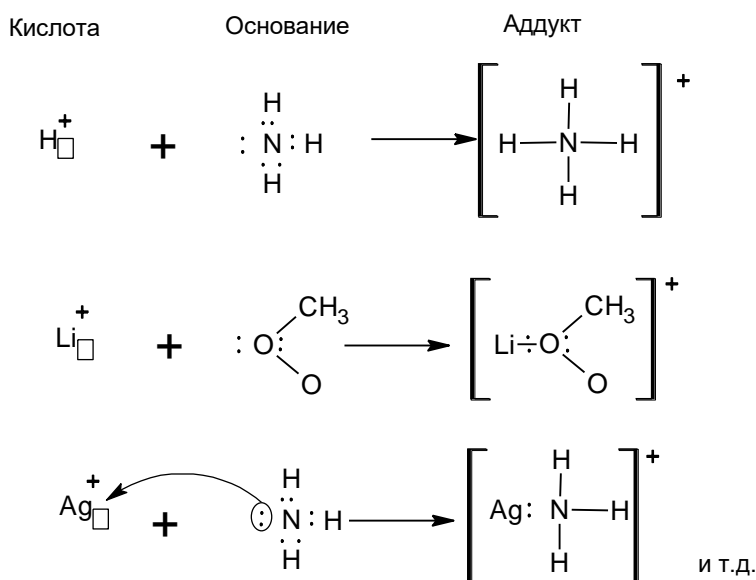
Кислотность и основность органических соединений.

Определение понятия «кислота» и «основание».

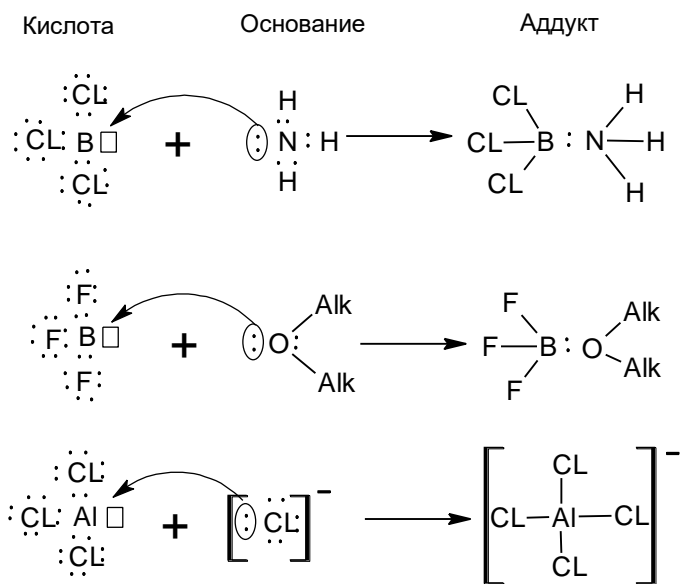
Из двух существующих концепций кислот и оснований Льюиса и Бренстеда в органической химии в большинстве случаев целесообразно пользоваться последней, хотя при этом возникают свои затруднения.

Согласно Льюису, вещество, которое может предоставить свободную электронную пару для образования ковалентной связи-основание, а кислота- вещество, которое может принять электронную пару с образованием ковалентной связи. Т.о. по Льюису кислоты – это акцепторы, а основания – доноры электронной пары.

Протон H^+ является кислотой, поскольку ему не хватает электронов и требуется электронная пара для образования устойчивой электронной оболочки. В качестве примеров катионов, которые также являются кислотами Льюиса, можно привести Li^+ , Ag^+ . Ион гидроксила, аммиак и вода являются основаниями, поскольку они имеют электронную пару, способную к образованию связи.



В трехфтористом боре BF_3 бор имеет только шесть электронов на внешнем слое и, следовательно, стремится присоединить еще пару электронов для заполнения октета. Трехфтористый бор представляет собой кислоту и реагирует с такими основаниями, как аммиак или диэтиловый эфир. Хлористый алюминий $AlCl_3$ также кислота. В хлориде олова $SnCl_4$ олово имеет октет электронов, но может принимать еще пару электронов (например, $SnCl_6^{2-}$), и поэтому тоже рассматривается как кислоты.



приписывают отрицательный заряд, потому что он имеет один дополнительный электрон (из общей пары с азотом или кислородом) по сравнению с зарядом ядра; соответственно азот и кислород несут положительный заряд.

Кисотно-основная концепция Льюиса имеет большое значение для понимания органической химии. При рассмотрении этого типа кислот или оснований часто используют термины кислота Льюиса.

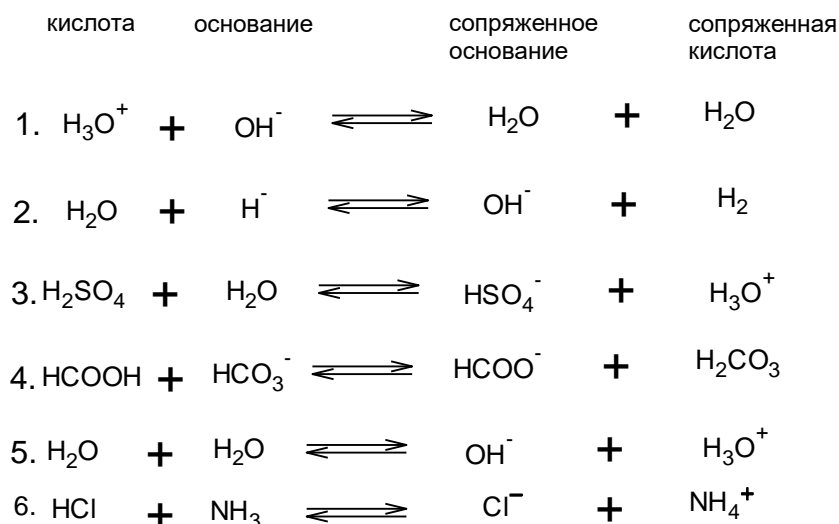
Но если исходить по Льюису, то при этом кислотами оказываются все электрофилы. Существуют некоторые электрофилы которым не возможно приписать кислотные свойства.

Согласно Бренстеду – кислотами считаются все доноры протонов, а основаниями – акцепторы протонов. Для льюисовских кислот, участвующих в равновесных кислотно-основных реакциях, применяется термин «апротонная кислота».

Таким образом, под кислотностью понимается способность данного соединения за счет атомов водорода, входящих в состав его молекулы, передать один или несколько протонов какому-либо основанию. Под основностью понимается способность данного соединения образовывать ковалентную связь с протоном. В целом реакция между кислотой и основанием описывается схемой:



При растворении серной кислоты в воде кислота H_2SO_4 отдает протон (ядро водорода) основанию H_2O с образованием новой кислоты H_3O^+ и нового основания HSO_4^- . Когда хлористый водород реагирует с аммиаком, кислота HCl отдает протон основанию NH_3 с образованием новой кислоты NH_4^+ и нового основания Cl^- и т.д. Т.о. происходит переход протона от кислоты к основанию. Можно предложить следующие схемы реакций:



При реакции кислоты с каким-либо основанием возникает основание, сопряженное с исходной кислотой, и кислота, сопряженная с исходным основанием.

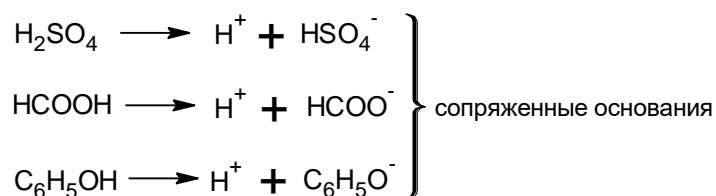
Согласно представлениям Бренстеда, очень сильные кислоты, должна быть очень слабыми сопряженными основаниями и, наоборот, сильные основания должны быть слабыми сопряженными кислотами. Например, серная кислота и хлористый водород представляют собой сильные кислоты, поскольку они очень легко отдают протон: напротив, бисульфат-ион и хлорид-ион должны быть обязательно слабыми основаниями, поскольку они имеют слабую тенденцию удерживать протон. В каждой из описанных реакций равновесие сдвинуто в сторону образования более слабой кислоты и более слабого основания. Чем сильнее кислота, взаимодействующая с заданным основанием, и чем сильнее основание, взаимодействующее с заданной кислотой, тем больше сдвинуто кислотно-основное равновесие в сторону образования сопряженного основания и кислоты. Если кислота HX сильнее кислоты HY , то основание Y^- будет сильнее основания X^- .

Согласно Бренстеду-Лоури, для того чтобы быть кислотой, соединение, конечно, должно иметь водород (HY).

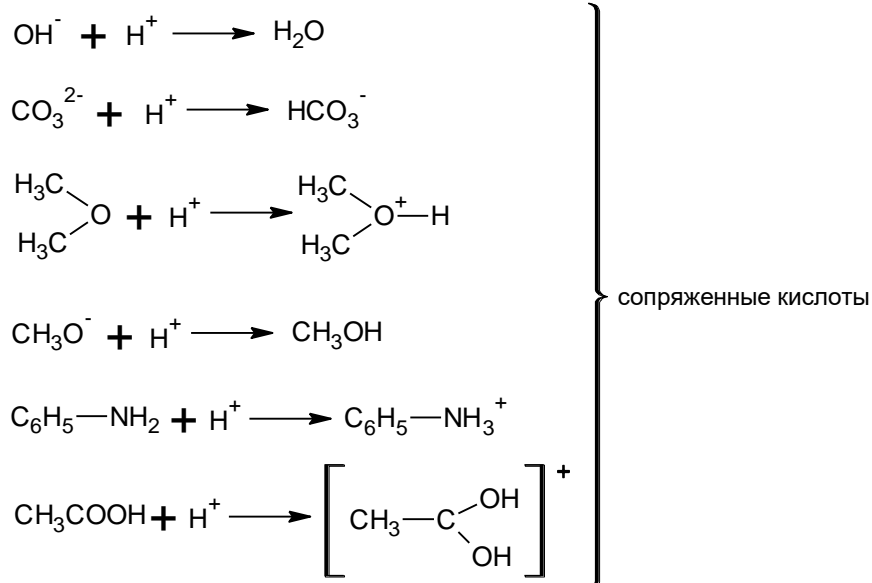
Кислотность органического соединения HY зависит:

1. от прочности связи H-Y ;
2. от электроотрицательности Y ;
3. от факторов, обуславливающих более высокую стабильность Y^- по сравнению с HY ;
4. От природы растворителя

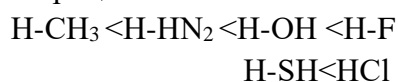
Классические кислоты по Бренстеду :



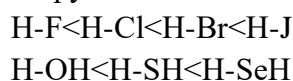
Основания по Бренстеду:



Т.о., в периодах таблицы Менделеева кислотность возрастает с увеличением электроотрицательности:



В группах кислотность возрастает с увеличением размеров атома:

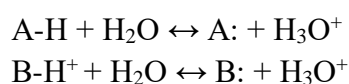


Для органических соединений можно ожидать значительной кислотности по Лоури-Бренстеда для соединений, содержащих группы О-Н, N-Н и S-Н.

Согласно Льюису, для того чтобы быть кислотой, молекула должна быть электрондефицитной, в частности, содержать атом, имеющий только секстет электронов.

Для того чтобы, быть основанием в соответствии с теорией Бренстеда –Лоури или Льюиса, молекула должна иметь электронную пару для образования связи. Различие этих свободных электронов определяется в основном атомом, несущим эту пару: его электроотрицательностью, размером и зарядом. Влияние этих факторов, конечно, противоположно влиянию в случае кислотности; чем сильнее атом удерживает электронную пару, тем менее доступна она для образования связи. (ЗадачиМ35)

Интенсивность кислотного-основного взаимодействия характеризуется, в первую очередь, константой равновесия. Если в качестве стандарта сравнения принять какую-либо конкретную пару сопряженных кислот и основания, то любая другая пара в том же растворителе и при тех же условиях может быть охарактеризована соответствующей константой равновесия, в которой находят количественное выражение, как кислотные свойства сопряженной кислоты, так и основные свойства сопряженного основания. Таким стандартом сравнения принята пара $\text{H}_3\text{O}^+ - \text{H}_2\text{O}$ в водном растворе при 25°C . Кислота А-Н и основание В: характеризуются равновесиями:



Беря достаточно разбавленные растворы (стандартное состояние), для соответствующих констант K_a равновесия получают следующие выражения:

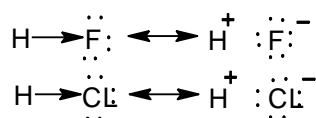
$$K_{a(AN)} = [A^-][H_3O^+]/[AH] \quad \text{и} \quad K_{a(B)} = [B^-][H_3O^+]/[BH^+]$$

Концентрация $[H_2O]$ стандартного основания H_2O , являющегося одновременно растворителем, в качестве постоянной величины включена в константу K_a .

Электронные эффекты.

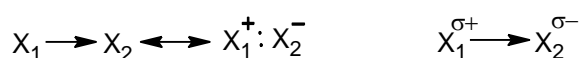
Индукционный эффект и эффект поля.

Ранее при обсуждении ковалентной связи, мы ввели понятие электроотрицательности:



Аналогичное смещение имеет место и в случае σ -связи между атомами обладающими разной электроотрицательностью. Электронное облако соответствующей электронной пары смещено в сторону более электроотрицательного атома вследствие чего оба атома приобретают дробные заряды.

В σ -связи между X_1 и X_2 σ -электронное облако вполне симметрично при их идентичности. Если же X_2 более электроотрицателен следовательно σ -электронное облако смещено в сторону X_2 :



Электроотрицательности заместителей зависят от природы и валентного состояния (степени гибридизации) первого атома, а также от природы и валентного состояния последующих атомов. В качественном аспекте эта зависимость характеризуется соблюдением следующих правил:

а) наибольшее влияние оказывает природа и валентное состояние первого атома; чем дальше расположен рассматриваемый атом от первого, тем меньше влияние он оказывает на эффективную электроотрицательность заместителя.

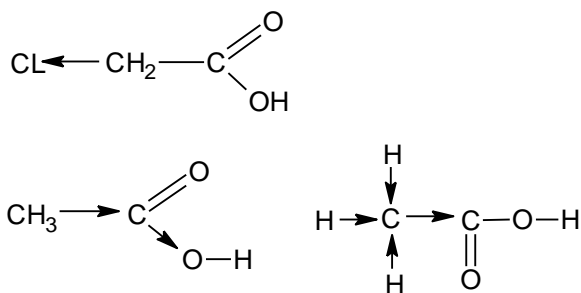
б) при увеличении порядкового номера в пределах данного периода эффективная электроотрицательность заместителя увеличивается (при неизменном положении соответствующего атома в заместителе).

в) при увеличении порядкового номера элемента в пределах одной и той же подгруппы периодической системы эффективная электроотрицательность уменьшается.

г) при увеличении степени гибридизации уменьшается электроотрицательность: она тем больше чем больше S-характер соответствующей орбитали.

д) положительный ионный заряд увеличивает, а отрицательный ионный заряд уменьшает электроотрицательность.

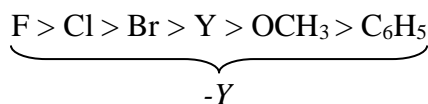
Таким образом, индукционный эффект – проявляется за счет электроотрицательности атомов. Если атом или группа атомов обладают электроотрицательным характером, они несколько оттягивают электронную пару от соседнего атома, что вызывает последовательно убывающее индукционное смещение электронных пар других связей в том же направлении. В таком случае говорят, что атом или группа атомов проявляет отрицательный индукционный эффект (-Y). Если же наоборот, атом или группа атомов отталкивает электронную пару, то они проявляют положительный индукционный эффект (+Y).



То способность заместителя воздействовать на σ -электронные пары вдоль цепочки атомов в теории электронных смещений называется индуктивным эффектом. Заместители в зависимости от величины индукционного эффекта можно разделить в следующий ряд:

Индуктивные эффекты групп

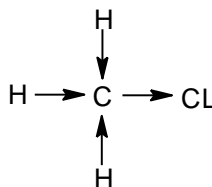
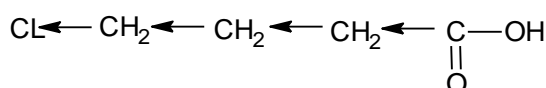
Отталкивание электронов (+I)	Притяжение электронов (-I)
-B(OH) ₂ > -CH ₃ H	-NH ₂ < -OH < -F
нулевой эффект	-NH ₂ < NHCOCH ₃ < -NHCOF ₃ < -N(CF ₃) ₂
(по определению)	< NO ₂ < -N ⁺ (CH ₃) ₃ < -N ⁺ ≡N
-B(OH) ₃ > -COO ⁻ > B(OH) ₂ > CH ₃	-OH < -OCH ₃ < -OCF ₃
-Se ⁻ > -S ⁻ > -O ⁻	-I ⁻ < -Br ⁻ < -Cl ⁻ < -F ⁻
-C(CH ₃) ₃ > -CH(CH ₃) ₂ > -CH ₂ CH ₃ > -CH ₃	-CH(CF ₃) ₂ ≈ -COOC ₂ H ₅ < -C≡N



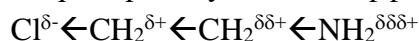
+Y

Индукционный эффект водорода считается равным нулю. Он выбран основой для сравнения с другими атомами и группами.

Как сказано в правиле *a)* индукционный эффект затухающий эффект. Скорость его затухания состоит 2,8 единиц на химическую связь. В данной кислоте влияние $Cl(-Y)$ до кислорода не доходит.

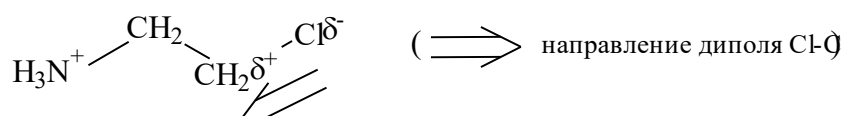


Представление об индуктивном эффекте объясняет, почему происходит изменение констант скоростей и равновесий при введении в молекулу какого-либо полярного заместителя. Например, индуктивный эффект хлора в 2-хлорэтилаmine



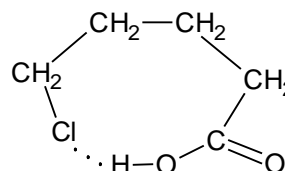
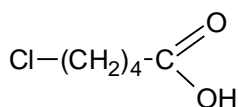
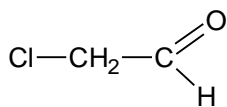
делает атом азота более положительным, чем он был бы при отсутствии хлор-заместителя (в этилаmine). Следовательно, атом азота будет сильнее притягивать имеющуюся у него электронную пару и будет менее склонен разделять ее с протоном при образовании аммонийной соли ($RNH_2 + HCl \rightarrow RNH_3^+ + Cl^-$), чем этилаmine. Поэтому введение хлора в качестве заместителя в молекулу этиламина должно уменьшить основность амина, что и наблюдается экспериментально. Однако этот наблюдаемый эффект хлора качественно можно объяснить также и эффектом поля.

Эффект поля обусловлен взаимодействием диполя с положительным зарядом на азоте и передается через среду, разделяющую диполь от заряда, по кратчайшему расстоянию. Эффект поля зависит от диэлектрической проницаемости среды. Поскольку положительный заряд диполя $Cl-C$ ближе к атому азота аминогруппы, диполь дестабилизирует положительный заряд на азоте.



Таким образом, эффект поля тоже должен уменьшать основность амина. В большинстве случаев индуктивный эффект и эффект поля действуют в одном

направлении. Поэтому отделить один эффект от другого очень трудно и их часто рассматривают совместно. Комбинацию индуктивного эффекта и эффекта поля называют полярным эффектом. Однако используют и простой термин «индуктивный эффект», подразумевая, что в это понятие включается и индуктивный эффект Льюиса, и эффект поля.



Понятие о резонансе (мезомерия, сопряжение).

Для лучшего осмысления этих понятий необходимо ввести следующие три правила для систем из p -орбиталей.

1. Каждая p -орбиталь перекрыта с p -орбиталями всех соседних атомов, если выполнено условие **компланарности**. Под компланарностью подразумевается параллельность осей симметрии p -орбиталей, необходимая для создания пространственных предпосылок их перекрытию. Все компланарные атомы расположены в одной плоскости, которая совпадает с общей узловой поверхностью для соответствующих p -орбиталей.
2. p -Электрон способен к частичной компенсации своего спина с несколькими другими p -электронами, находящимися на соседних компланарных p -орбиталях, причем часть спина может при этом оставаться некомпенсированной. Частичной компенсации спинов соответствуют дробные π -связи.
3. Одна и та же пара p -электронов может одновременно образовать несколько π -связей и наряду с этим обладать частично свойствами неподеленной пары на одной из атомных p -орбиталей.

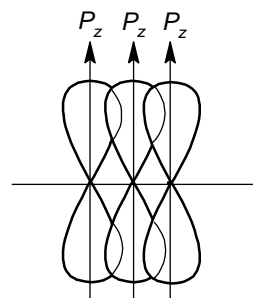


Схема перекрытия трех орбиталей аллильной системы.

На этих трех постулатах основаны представления о резонансе, мезомерии и сопряжении π -электронных систем. Этим термины широко распространены в химической литературе и в определенной степени перекрываются.

Термин «сопряжение» первоначально выражал чередующиеся расположение одиночных и двойных связей. К настоящему времени им стали обозначать все случаи резонанса мезомерии связанные с участием во взаимодействии π -орбиталей.

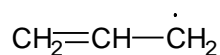
Мезомерный эффект (резонансный эффект), мезомерия – это сопряжение (взаимодействие) π -орбиталей кратной связи или p -орбиталей. Чем больше сопряжение, тем больше резонансный эффект и тем больше стабильность.

Различные предельные структуры одной и той же молекулы образуются в результате такого взаимодействия или же сопряжения – резонирующими структурами или же резонансными структурами.

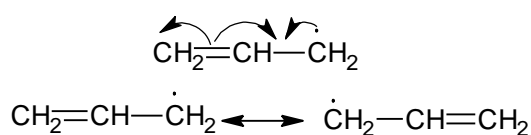
Различают:

1. Неполярный резонанс (сопряжение).

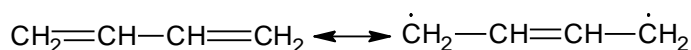
Начнем с самого простого:



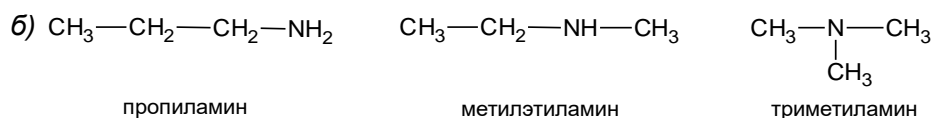
Здесь возможно (согласно 2) резонансное взаимодействие (сопряжение) неспаренного электрона на p -орбитали с π -связью (двойной связью):



Неполярное сопряжение свойственно всем цепям состоящим из углеродных атомов в состоянии sp^2 или sp , если число p -электронов равно числу компланарных p -орбиталей. Например, бутадиен:



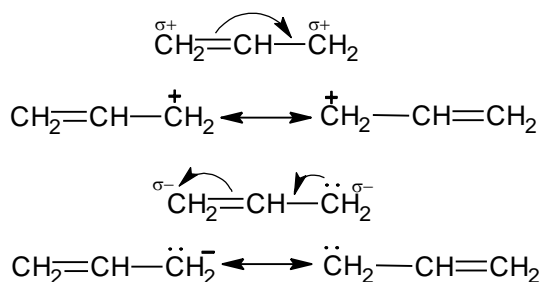
Система из нечетного числа p -орбиталей аналогичны аллильному свободному радикалу:



2. Полярный резонанс.



Резонансная энергетическая стабилизация связана с взаимодействием вакантной p -орбитали или неподеленной электронной пары с π -связью (согласно 3):

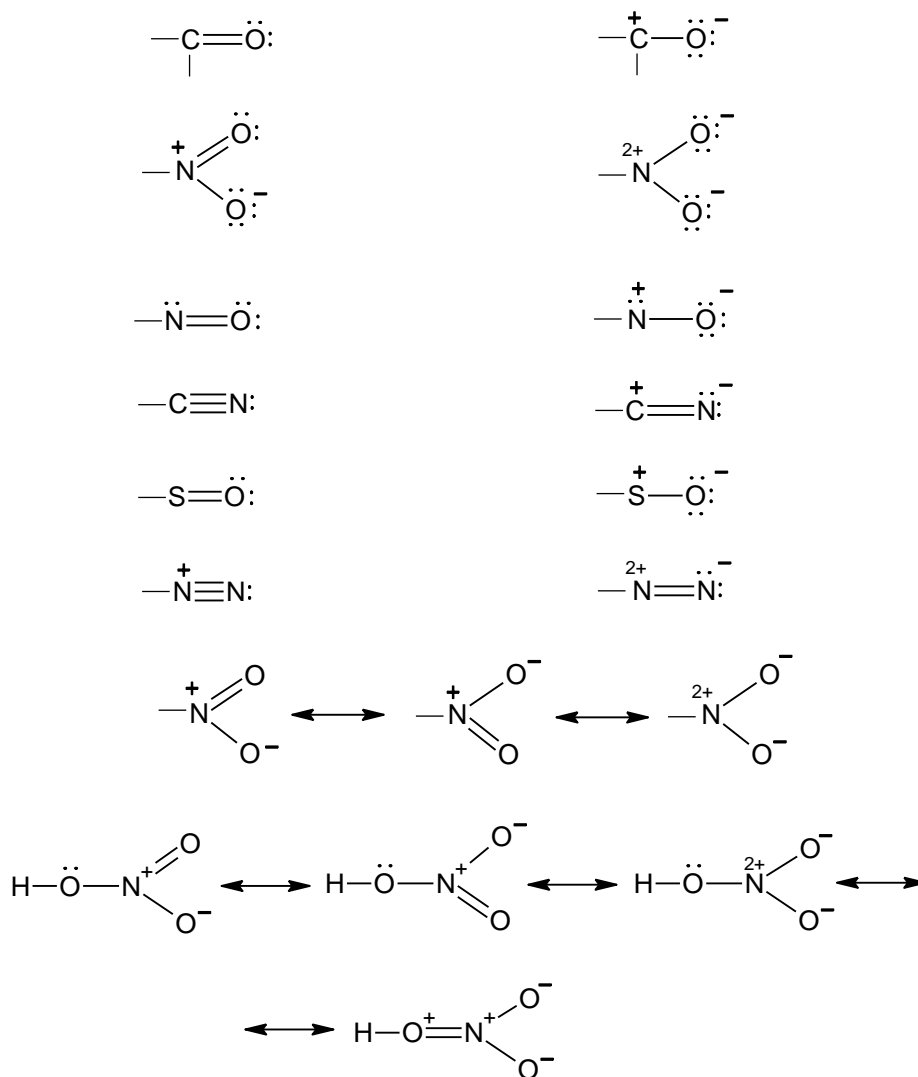


Это наипростейшие формы.

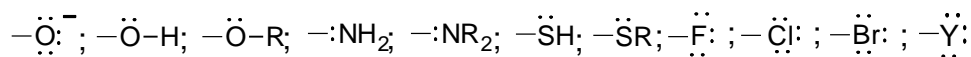
В случае акцепторных заместителей ($-R$, $-M$, $-C$), донорных ($+R$, $+M$, $+C$).

К акцепторным заместителям относятся такие структурные фрагменты, первый атом которых обладает вакантной p -орбиталью. К заместителям с вакантной p -орбиталью на первом атоме одной из менее стабильных предельных структур, относятся все группы в которых первый атом связан π -связью с более электроотрицательным чем он сам атомом.

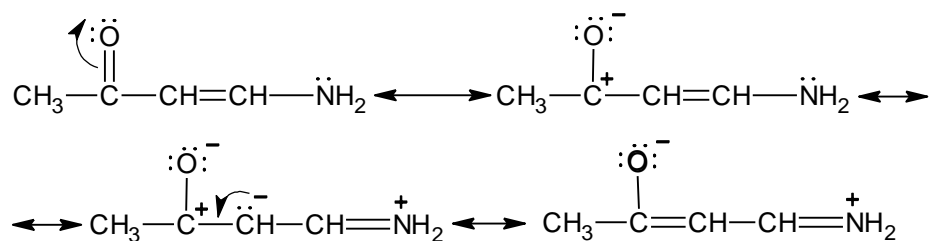
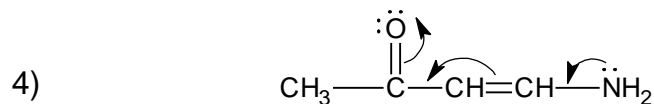
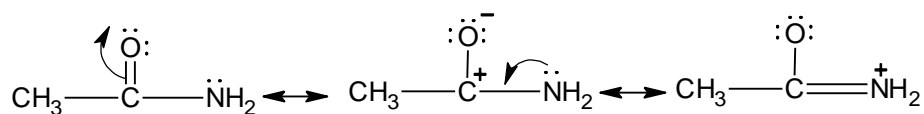
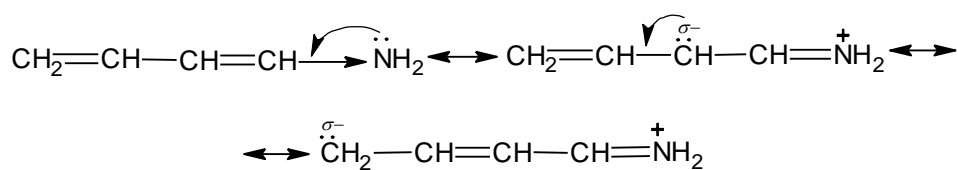
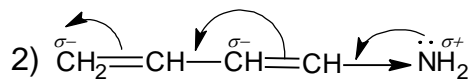
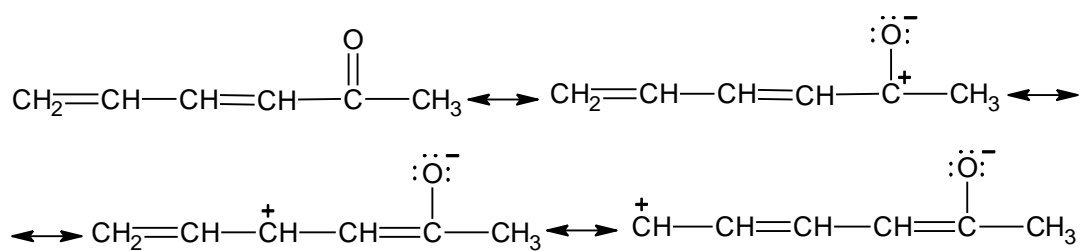
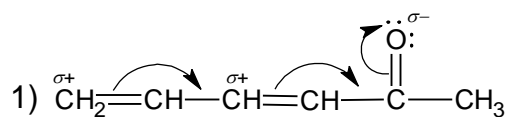
предельные структуры со свободной орбиталью



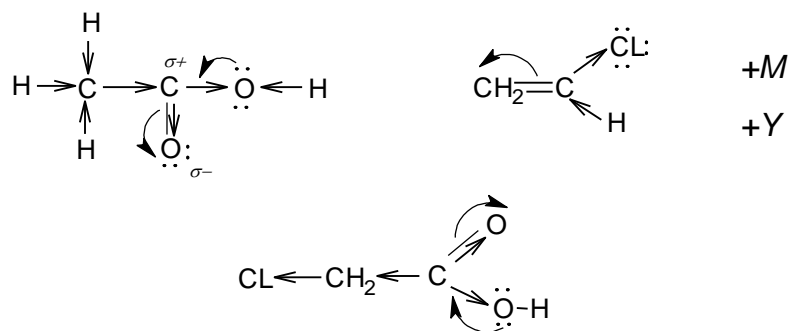
Донорные $+R$, $+M$ -заместители характеризуются наличием неподеленной электронной пары на первом атоме.



Приведем некоторые примеры:



Разобрать структуры:



Гиперконъюгация.

Ране рассматривались примеры резонанса (сопряжения), связанные с перекрытием p -орбиталей. Имеются факты для интерпретации которых введено представление о перекрытии орбиталей, образующих σ -связь с p -орбиталями.

Такое σ - p -перекрытие орбиталей приводит к образованию слабой, так называемой α связи. Наиболее существенны α -водородные связи, возникновение которых считается причиной так называемой гиперконъюгации или сверхсопряжения – одного из специфических резонансных взаимодействий, стабилизирующих молекулу.

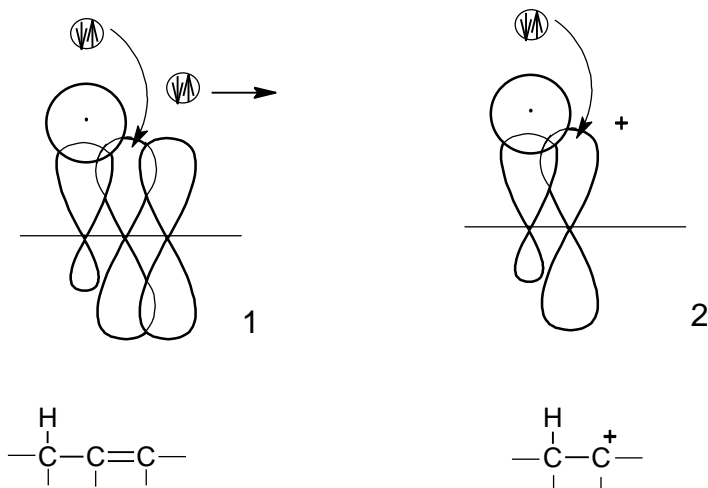
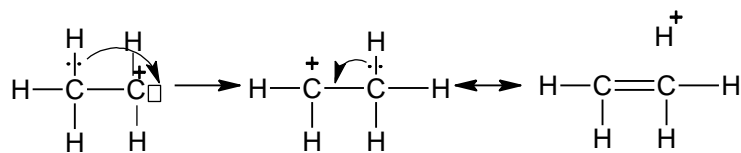
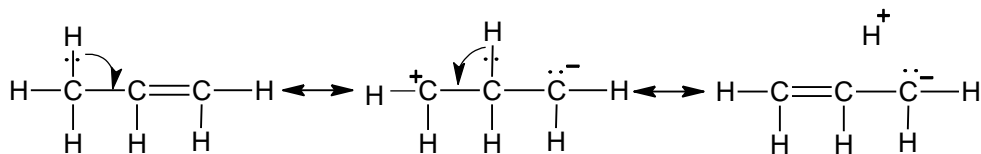


Схема перекрытия орбиталей для фрагментов 1,2, согласно представлениям об α -водородной связи как сущности гиперконъюгации. Указаны смещения σ -электронной пары связи C–H и π -электронной пары связи C=C.

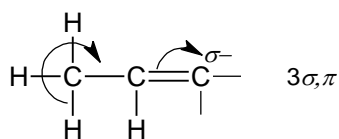
Способность σ -электронов α C–H-связей взаимодействовать с π -электронами соседней связи назвали гиперконъюгацией – сверхсопряжением.



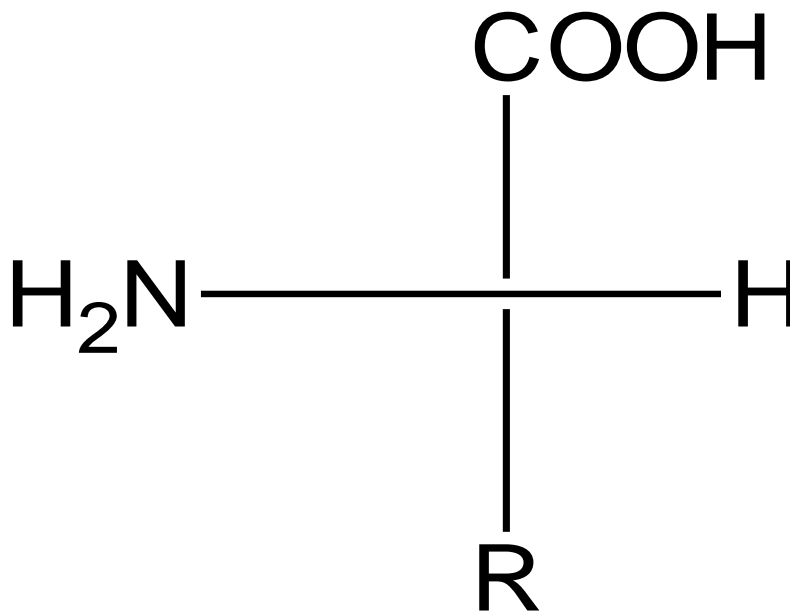
или



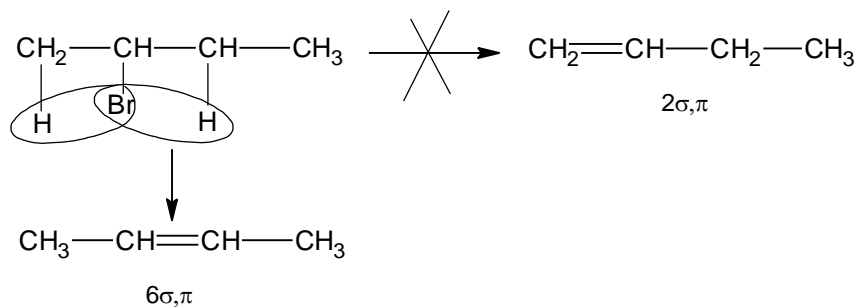
При изображении гиперконъюгации чаще всего пользуются едиными электронными формулами:



в результате π-связь поляризуется



Чем больше σ,π-сопряжений, тем более устойчиво соединение.

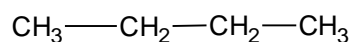


Явление изомерии в органической химии.

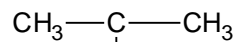
Изомерия обусловлена различиями химического строения молекул одного и того же состава.

1. Изомерия углеродного скелета – следует из возможности построения различных (с родной степенью разветвления) углеродных скелетов из некоторого заданного числа n углеродных атомов, если $n \geq 4$:

$n=4$

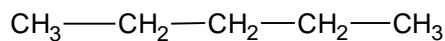


бутан

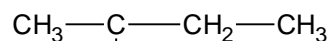


изобутан

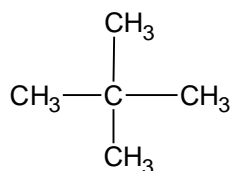
$n=5$



пентан



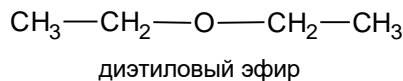
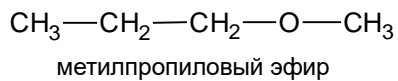
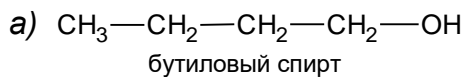
изопентан



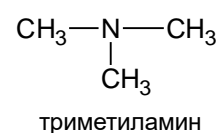
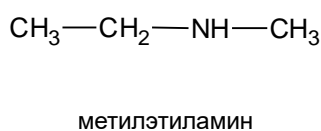
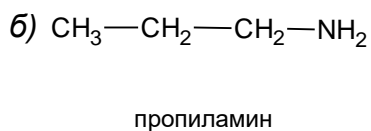
неопентан

n	количество изомеров
4	2
5	3
6	5
7	9
15	4347
40	62 391 178 805 831

2. Изомерия, связанная с положением гетероатома в цепи.

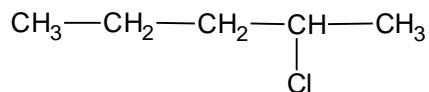
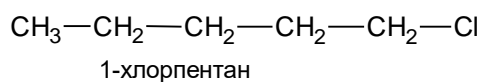


метамеры

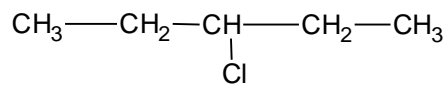


В пределах одного и того же класса такая изомерия называется метамерия.

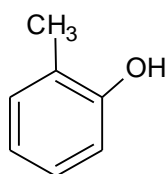
3. Изомерия положения – атомы или группировки атомов (функциональные группы), не входящие в состав углеродного скелета, могут быть соединены с различными углеродными атомами углеродного скелета.



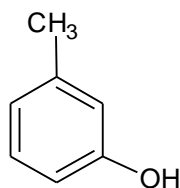
2-хлорпентан



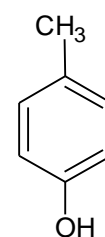
3-хлорпентан



орто-

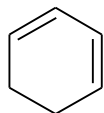
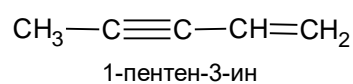
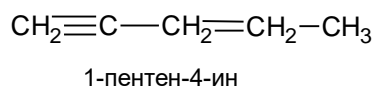
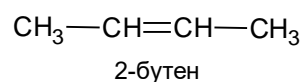
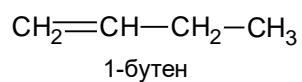


мета-

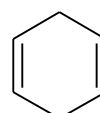


пара-крезол

Сюда можно отнести изомерию связанную с положением кратной связи.

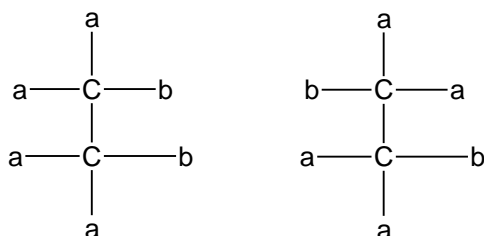


1,3-гексадиен



1,4-гексадиен

4. Геометрическая изомерия.

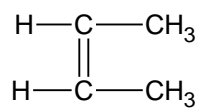


Где а и b отличительные фрагменты, нельзя назвать изомерами – они полностью идентичны, так как второе положение можно получить из первого путем поворота на 180° вокруг одиночной связи между атомами углерода.

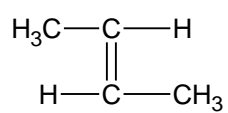
В отличии от них



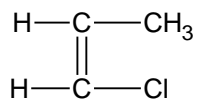
в которых вращение вокруг двойной связи невозможно, не идентичны, следовательно являются изомерами.



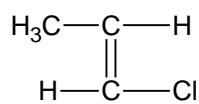
транс-бутен-1



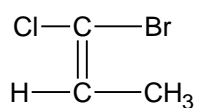
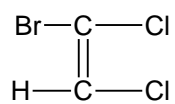
цис-бутен-2



цис-1-хлоро-1пропен



транс-1-хлоро-1пропен

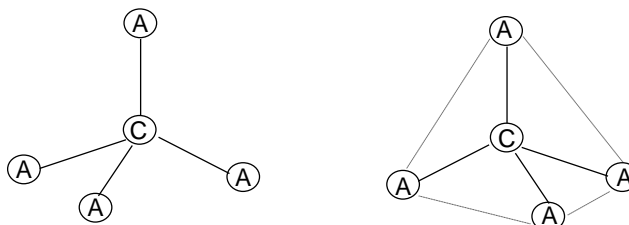


1-хлоро-1бromo-1пропен

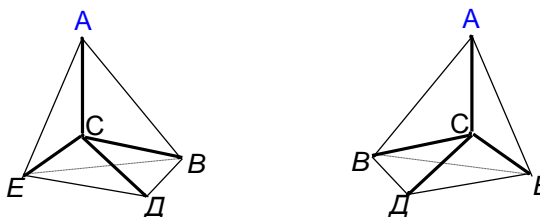
Приставка цис- или транс- весьма условна.

Сtereoхимия (основные понятия).

В 1874 году Ле-Бель и Вант-Гофф независимо друг от друга высказали предположение, что четыре атома или радикала, связанные с углеродным атомом, расположены не в одной плоскости, а в пространстве по углам тетраэдра, в центре которого находится углеродный атом:

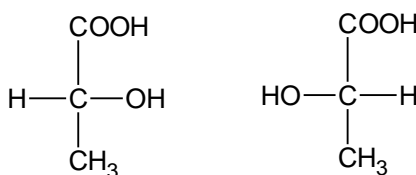


Если заменить любой из четырех атомов А на какой-нибудь атом В, то получатся пространственные фигуры, которые после вращения в пространстве, при наложении совпадают друг с другом, следовательно изображаемые этими фигурами молекулы тождественны между собой. То же самое может произойти при замене второго атома на D. Но при замене третьего атома на E могут получиться два различных пространственных расположения.



Эти фигуры, ни при каком вращении в пространстве не могут совпасть друг с другом. Таким образом, если молекула ассиметрична (нет элементов симметрии), то при одинаковой последовательности связей атомов появляются изомерия, зависящая от различия в пространственном расположении, так называемая пространственная изомерия или стереоизомерия.

Здесь у углерода четыре различных заместителя – такой углеродный атом называется ассиметричным. А такие молекулы пространственными изомерами.



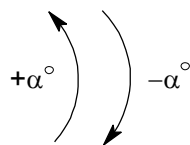
молочная кислота

Две изомерные формы, молекул – которые относятся друг к другу, как предмет к зеркальному изображению (антиподы) почти по всем химическим и физическим свойствам не отличаются друг от друга. Их удельный вес, температура плавления и кипения, теплопроводность, электропроводность и т.д. одинаковы. Однако такие изомерные формы отличаются друг от друга тремя свойствами:

1. Способность этих веществ кристаллизоваться в ассиметрических или так называемых энантиоморфных формах, относящихся друг к другу так же как и сами

стереоизомерные молекулы, т.е. предмет к зеркальному изображению. Поэтому их называют энантиомерами.

- Они способны в жидком, газообразном состоянии и в растворах вращать плоскость поляризации света. Угол вращения плоскости поляризации для обоих изомеров одинаков, но направление вращения противоположно.

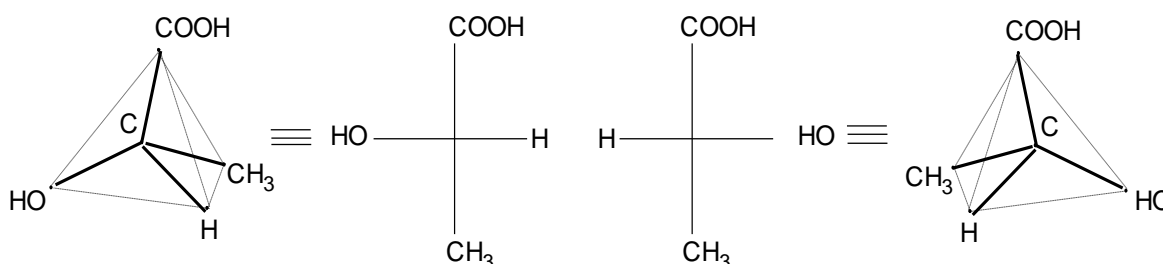


- Один из них, как правило, более физиологически активен, чем другой. Один из них встречается в живых организмах, другой нет.

Эквимольная смесь (50%-50%) обоих энантиомеров оптически недеятельна (инактивна), так как, насколько одна из форм вращает вправо, то настолько другая влево и называется рацематом (смесь рацематов). Ассиметрический атом углерода обозначается звездочкой *. Превращение одного из антиподов в рацемат называется рацемизацией.

Хиральность – свойство соединений способных существовать в виде двух несовместимых зеркальных изображений. Термин оптическая активность и хиральность исторически связаны – взаимозаменяемы. Но оптическая активность относится к одному свойству хиральных молекул – способности вращать плоскость поляризации света. Хиральность молекулы можно описать, обозначая ее конфигурацию. Наиболее широко применяется **правило Фишера**, использующее обозначения *D* и *L*, и **правило Кана-Ингольда-Прелога** использующее обозначение *R* и *S*.

При использовании правила Фишера удобно применять проекционные формулы.

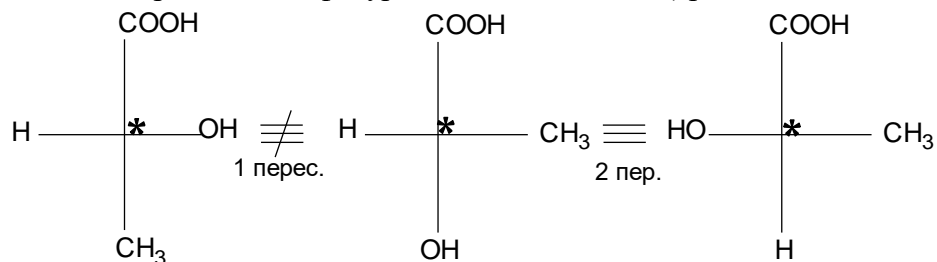


Проекционная формула записывается так чтобы два заместителя, связанных с асимметрическим атомом углерода, расположились вертикально (-COOH и -CH₃), оставшиеся два горизонтально (-OH, -H). При этом предполагается, что асимметрический атом углерода расположен в плоскости изображения, а вертикальные заместители (-COOH и -CH₃) – за плоскостью, а горизонтальные заместители (-OH, -H) перед ней. Причем чтобы наиболее окисленный атом углерода основной цепи находился, сверху с вертикальными связями.

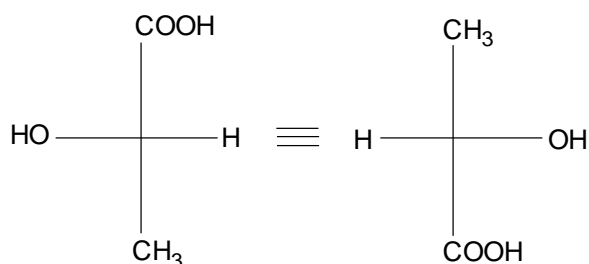
Существуют правила пользования проекционными формулами:

- Их нельзя вынимать из этой плоскости.

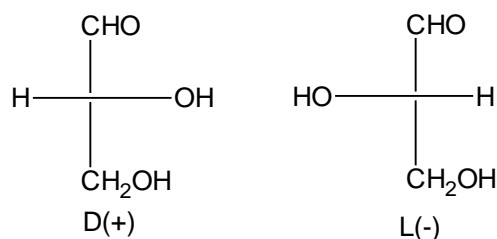
2. У каждого ассиметричного атома углерода можно сделать четное число перестановок при этом конфигурация не меняется. (сравнить по Ингольду)



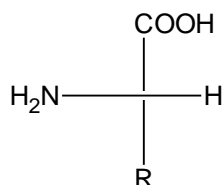
3. Проекционные формулы можно поворачивать в плоскости чертежа на 180° и 360° (конфигурация не изменяется). При повороте на 90° и 270° конфигурация изменяется.



Правило Фишера связывают конфигурацию ассиметрического центра со стандартом, в качестве которого Фишер выбрал (+)-глицериновый альдегид. Этому энантиомеру он произвольно приписал указанную конфигурацию и обозначил D. Левовращающему изомеру глицеринового альдегида приписали зеркальную конфигурацию – обозначали L.



Конфигурацию хиральной молекулы обозначают *D*- или *L*- в зависимости от того, аналогична ли она конфигурации *D*- или *L*-глицеринового альдегида. Аналогии в строении глицеринового альдегида и аминокислот и углеводов не вызывают особых трудностей при применении правила Фишера.

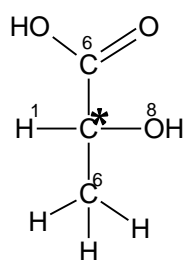


Когда же заместители в рассматриваемом соединении значительно отличаются от глицеринового альдегида, то аналогии не всегда очевидны.

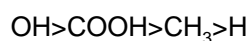
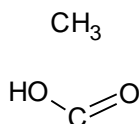
Другой метод обозначения конфигурации – правило Кана-Ингольда-Прелога или правило последовательности. Критерием здесь является атомный номер атомов, связанных с хиральным центром.

Чтобы обозначить конфигурацию хиральной молекулы, сначала составляют последовательность заместителей у асимметрического центра, располагая их в порядке уменьшения атомного номера. Атом с наибольшим атомным номером является старшим, атом с наименьшим атомным номером – младшим. Если расположить молекулы таким образом, чтобы младшая группа была удалена от наблюдателя, порядок расположения оставшихся заместителей определит конфигурацию. R – по часовой стрелке, S – против (как падает старшинство) по часовой стрелки или против. Если с асимметрическим центром непосредственно связаны два одинаковых атома, то старшинство определяется:

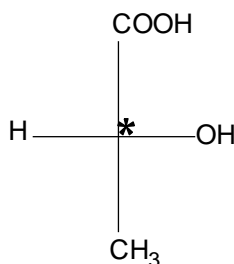
1. Сравнением атомных номеров заместителей у каждого из этих атомов. Атом с большим атомным номером является старшим относительно атома с меньшим атомным номером.
2. Большее массовое число имеет преимущество перед меньшим. Этот пункт относится к изотопам.
3. Несвязанные электроны уступают старшинство атомам и имеют более низкий порядок, чем, например, атом водорода.
4. Атомы, связанные двойной связью, считаются дважды, тройной трижды. (т 136)



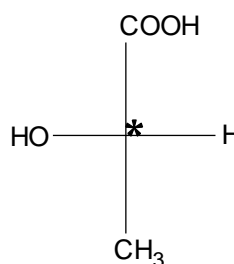
Ассиметричный углерод связан с H, OH и двумя C следовательно наименьший H, а наибольший O. Степень старшинства углеродных атомов можно посчитать.



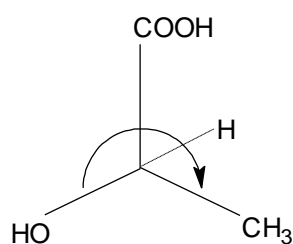
Если водород удалить от наблюдателя.



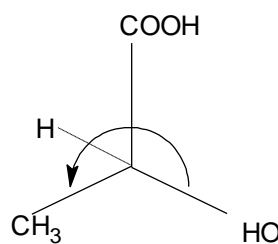
R



S

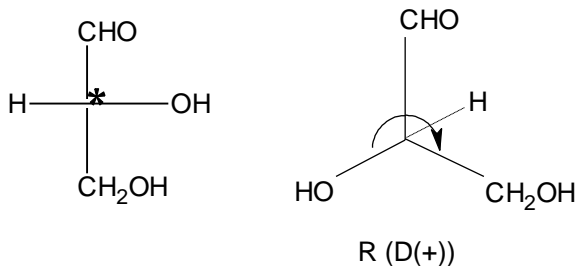


R-конфигурация

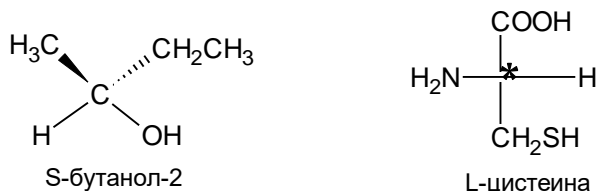


S-конфигурация

D-глицериновый альдегид имеет R-конфигурацию.



Домашнее задание, разобрать:

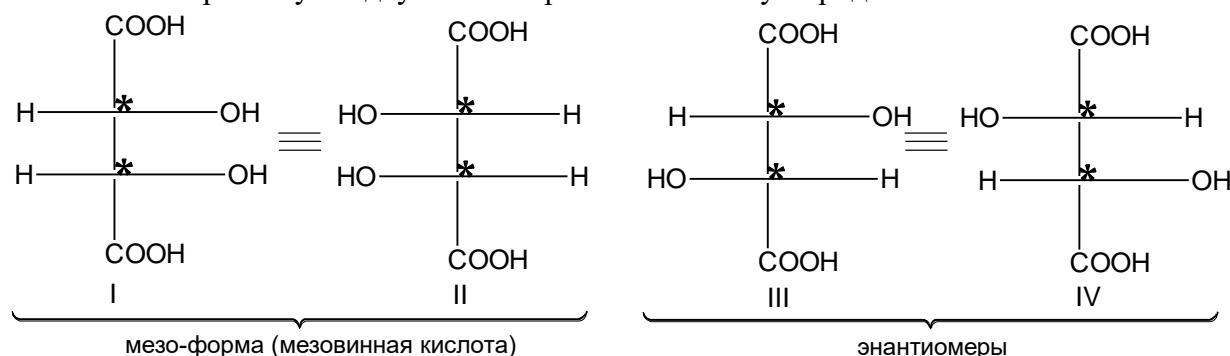


Если число ассиметричных атомов углерода более одного, то возрастает и количество возможных стереоизомеров. Количество пространственных изомеров определяют формулой:

$$N = 2^n$$

n – число ассиметричных атомов углерода.

Рассмотрим случай двух ассиметричных атомов углерода.

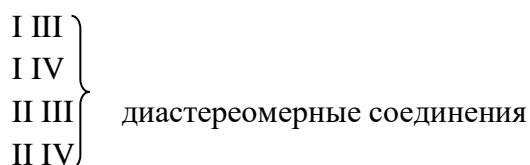


Для получения оптического антипода с несколькими ассиметрическими атомами углерода необходимо произвести обращение конфигурации всех центров ассиметрии, имеющих в данной молекуле. Если же такое обращение конфигурации осуществить не при всех центрах ассиметрии, то оптический антипод исходного соединения не возникает, хотя и образуется изомерное с ним соединение. Такие изомеры характеризующиеся наличием одинаковых ассиметрических центров, но отличающиеся конфигурациями, у некоторых, но не у всех этих центров, называются диастереомерами, а соответствующая изомерия – диастереоизомерией. Иными словами, стереоизомеры, которые не являются энантиомерами называются диастереомерами.

Диастереомеры в отличие от энантиомеров имеют различные физические свойства и раз

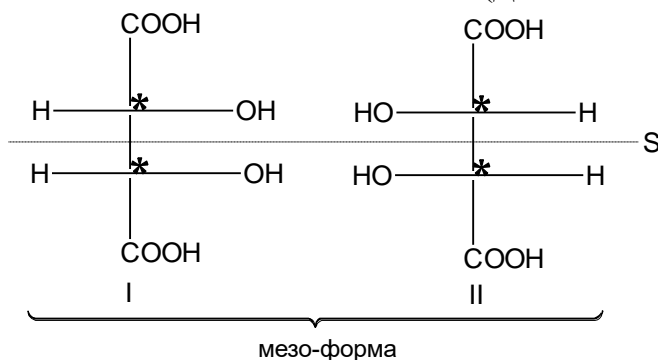
I и II }
III и IV } две пары оптических антиподов

I и II диастереомеры соединениям III и IV



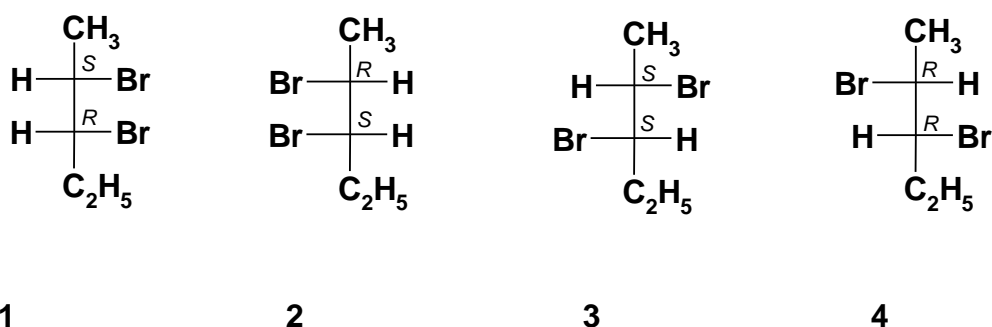
В частном случае, когда оба асимметричных атома углерода связаны идентичными наборами заместителей (варианты I и II) и в молекуле имеется плоскость симметрии S т.е. вращая формулы I и II в плоскости изображения на 180° мы получим одно и то же. Таким образом, соединения I и II идентичны. Следовательно, в данном случае мы имеем дело с одной парой оптических изомеров (III и IV) и диастереоизомерной с ними мезо-формой (I и II). Мезо-форма оптически неактивна, в то время как III и IV хиральны и поэтому обладают оптической активностью. Оптическое вращение III и IV будет одинаково по величине, но противоположно по знаку.

Почему мезо-винная кислота оптически неактивна? (Домашнее задание).

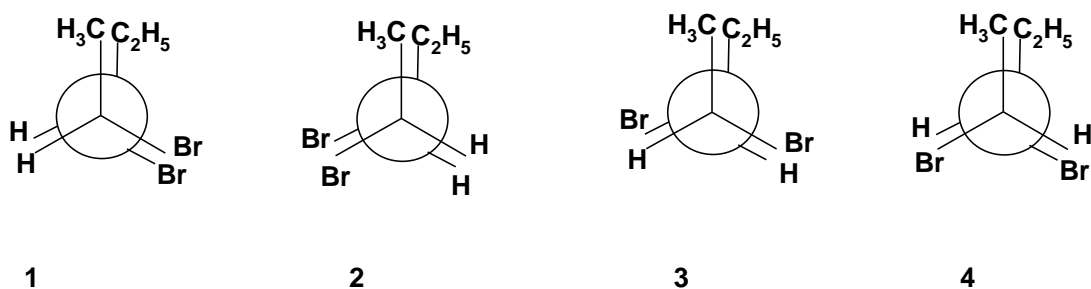


Так как диастереомеры не представляют собой зеркальных изомеров, то их физические свойства (температура плавления, температура кипения, растворимость, удельный вес и т.д.) неодинаковы.

Правила изображения и обозначения для соединений с двумя разными хиральными центрами аналогичны. При этом направления связей для каждого хирального центра рассматривают независимо.



Показанным выше проекционным формулам Фишера соответствуют следующие проекционные формулы Ньюмена.



То стереоизомеры 2,3-дибромпентана таковы: (2S,3R)-2,3дибромпентан (**1**), (2R,3S)-2,3дибромпентан (**2**), (2S,3S)-2,3дибромпентан (**3**), (2R,3R)-2,3дибромпентан (**4**).

Сtereoизомеры **1** и **2** являются *эритро*-энантиомерами, а стереоизомеры **3** и **4** – *трео*-энантиомерами.

Энантиомер, в проекционной формуле Фишера которого идентичные или родственные группы расположены по одну сторону от вертикальной линии (главной углеродной цепи), называется *эритро-энантиомером*.

Энантиомер, в проекционной формуле Фишера которого идентичные или родственные группы расположены по разные стороны от вертикальной линии (главной углеродной цепи), называется *трео-энантиомером*.

Спектроскопия. Установление строения органических соединений: спектральные методы.

Одна из задач, стоящих перед многими химиками, определение структуры новых соединений. Для доказательства структуры используют химические и инструментальные методы.

Существуют четыре инструментальных метода, которые обычно используют для установления структуры соединения: инфракрасная (ИК) спектроскопия, ультрафиолетовая (УФ), масс-спектрометрия и спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР).

Из всех свойств органических соединений **ИК-спектр** дает наибольшую информацию о структуре соединений.

Молекула постоянно колеблется: ее связи растягиваются (и сокращаются) и кроме того, изгибаются относительно друг друга. Изменение колебаний молекул вызывается поглощением в инфракрасной области, лежащей за пределами (более низкая частота, более длинные волны, меньшая энергия) красного конца видимого спектра.

Для указания положения полос поглощения в инфракрасной области используют длину волны или чаще частоту. Длину волны выражают в микронах ($1\text{ мкм}=10^{-4}\text{ см}$, или 10^4 \AA). Частоту выражают не в герцах, а в волновых числах (см^{-1}), часто называемых обратными сантиметрами; волновое число – это число волн, укладываемых в 1 см, и оно представляет собой величину, обратную длине волны в сантиметрах. Инфракрасный спектр обычно характерен для данного органического соединения, и его можно использовать как для установления идентичности двух соединений, так и для определения нового соединения. Инфракрасный спектр помогает установить строение нового соединения; он дает информацию о том, какие группировки содержатся (или отсутствуют) в молекуле. Определенная группа атомов имеет характеристическую частоту поглощения, т.е. определенная группа поглощает свет определенной частоты, и эта частота не изменяется, в каком бы соединении эта группа ни находилась (их даже называют областью «отпечатков пальцев»). Например, НО- группа спиртов поглощает при $3200\text{--}3600\text{ см}^{-1}$, группа $\text{C}=\text{O}$ в кетонах – при 1710 см^{-1} , группа $\text{C}\equiv\text{N}$ – при 2250 см^{-1} , а CH_3 - группа - при 1450 и 1375 см^{-1} . Полоса поглощения определенной группы может сдвинуться в результате влияния различных факторов: сопряжения, электродонорного эффекта соседнего заместителя, углового напряжения или вандерваальсовских сил, водородной связи и вследствие этого может быть ошибочно определена как полоса совершенно иной группы. (С другой стороны, если знать, чем вызваны такие сдвиги, можно сделать определенный вывод о строении молекулы.)

Наши цели сейчас более скромны: научиться узнавать наиболее важные полосы поглощения.

Ядра некоторых атомов, подобно электронам, имеют спин. Наличие спина у этих заряженных частиц, связанного с циркуляцией атомного заряда вокруг оси ядра, создает

магнитный момент вдоль оси спина, так что эти ядра действуют как крошечные магниты. Одним из таких ядер является протон, ядро обычного атома водорода ^1H .

Если поместить протон во внешнее магнитное поле, то в соответствии с принципами квантовой механики для магнитного момента возможны две ориентации: в направлении магнитного поля (по полю) и против поля. Ориентация магнитного момента по полю напряженность магнитного поля; при какой-то напряженности магнитного поля энергия более устойчива; для того чтобы перевернуть маленький магнетик протона в менее устойчивое расположение против поля, необходимо затратить энергию.

В принципе можно поместить вещество в магнитное поле постоянной напряженности и затем наблюдать спектр так же, как инфракрасный, пропуская через вещество, излучение постепенно меняющейся частота и отмечая частоту, при которой происходит поглощение. На практике, однако, оказалось более удобным сохранять постоянной частоту излучения и изменять, необходимая для поворота протона, соответствует энергии излучения, происходит поглощение и наблюдается, сигнал. Такой спектр называется спектром протонного магнитного резонанса (ПМР), а в общем случае - **спектром ядерного магнитного резонанса (ЯМР)**.

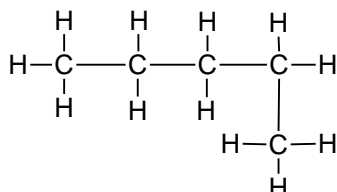
Получаемые спектры, имеют ряд пиков; относительное положение этих пиков поглощения, отражающее различное окружение протонов, может дать очень подробную информацию о строении молекулы. А именно:

1. Число сигналов, свидетельствующее о том, сколько различных типов протонов имеется в молекуле.
2. Положение сигналов, дающее некоторую информацию об электронном окружении протонов каждого типа;
3. Интенсивность сигналов, указывающая на число протонов каждого типа
4. Расщепление сигналов на несколько пиков, дающее информацию об окружении протона другими соседними протонами.

Алканы.

Углеводородами называются наиболее простейший класс органических соединений, содержащих только атомы углерода и водорода. В зависимости от количества связей и состава атомов углеводородов их подразделяют на предельные и непредельные.

Предельные или насыщенные соединения – это такое соединение, где каждый атом углерода соединен одной валентностью с соседними атомами углерода, а все свободные валентности насыщаются водородом.



В алканах атом углерода находится в sp^3 -гибритизированном состоянии.

Предельные углеводороды образуют гомологический ряд общей формулой C_nH_{2n+2} , т.е. каждый последующий гомолог отличается от предшественника на $-CH_2-$ группу. Нередко представляется следующей общей формулой



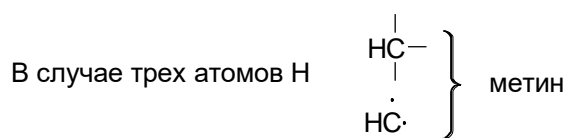
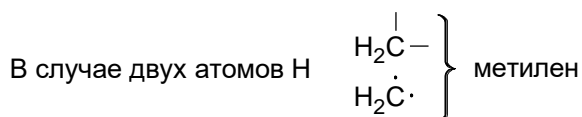
где n – число атомов углерода в молекуле.

Родоначальником гомологического ряда алканов является метан. Начиная с бутана появляются изомеры C_4-2 , C_5-3 , C_6-6 и т.д.

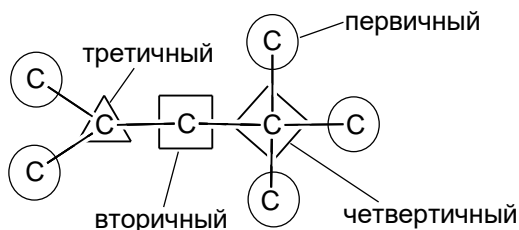
В органической химии остро стоит вопрос номенклатуры.

Частица с одной ненасыщенной валентностью называется радикалом.

Формально CH_3 – метил (при вычеркивании одного атома водорода)



Важно, у какого атома находится ненасыщенная валентность.



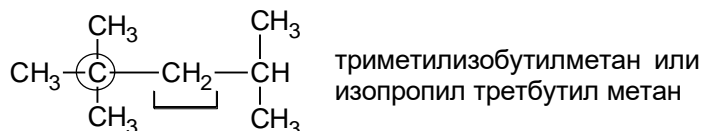
Если цепь не разветвлена – т.е. она имеет нормальное строение.

Названия радикалов.

	префикс	корень
Радикал вторичного строения		
$\begin{array}{l} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	изо	пропил
$\begin{array}{l} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{H}-\text{CH}_2- \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	изо	бутил
$\begin{array}{l} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{H}-\text{CH}_2-\text{CH}_2- \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	изо	аллил (пентил)
Радикал третичного строения		
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	трет	бутил
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	трет	аллил
Радикал четвертичного строения		
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		пентил (а не аллил)

Исторически первой возникла – тривиальная номенклатура, не имеющая никакой основы. Тривиальные названия соединений случайны и обычно обусловлены источниками получения и т.д., т.е. обстоятельствами непосредственно не связанными с химическими теориями. Первые четыре члена гомологического ряда алканов носят тривиальные названия, последующие формируются из окончания и суффикса (слога). Слог определяется числом атомов углерода, а окончание **ан** является их общим номенклатурным признаком.

Рациональная номенклатура основана на некоторых аспектах теории строения. Члены данного гомологического ряда можно рассматривать как производные простейшего члена этого ряда. В данном случае как производные метана.



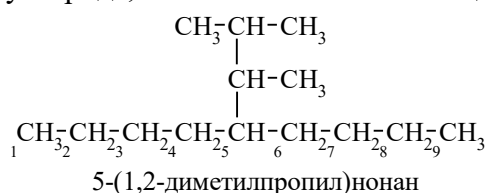
Как тривиальная, так и рациональная номенклатуры не универсальны. Они не позволяют вывести однозначно наименование для любого произвольно выбранного соединения. Для более сложных систем, рациональная система не работает.

Научная или систематическая номенклатура – позволяет дать однозначное название любому органическому соединению. Основы номенклатуры заложены в 1889 году в Женеве (Женевская номенклатура) на конгрессе химиков. Затем усовершенствована на X конгрессе (1930) и XIX конгрессе (1957) и введены правила IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry – Международный союз теоретической и прикладной химии).

Систематическая номенклатура основана на наименованиях простейших скелетоводородов (неразветвленные предельные алифатические углеводороды и незамещенные циклы). Все остальные соединения рассматриваются как производные этих соединений, получаемые путем замещения одного или нескольких атомов водорода в молекулах соответствующих скелетоводородов какими-либо структурными фрагментами.

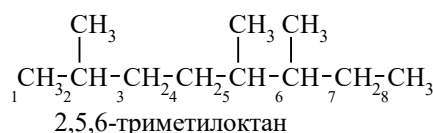
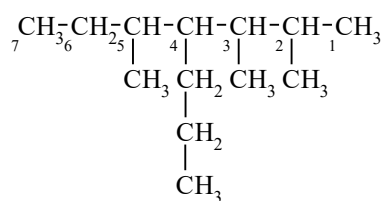
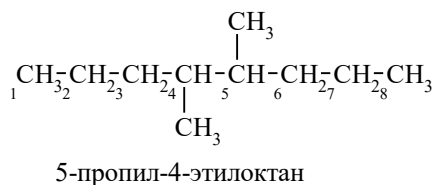
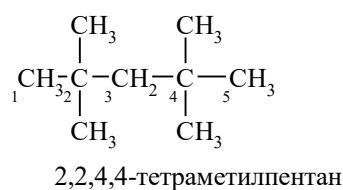
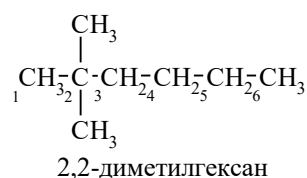
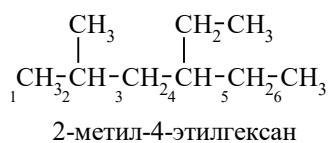
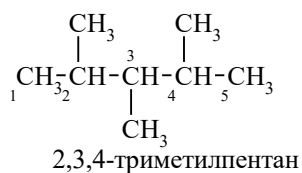
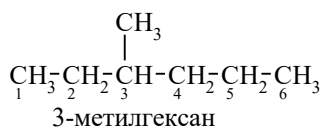
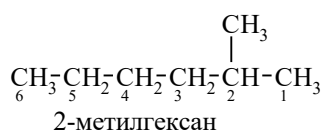
Систематической номенклатуре название алканов состоит из двух составляющих – слога и окончания – и подчиняется четким правилам написания.

1. В качестве основы выбирается наиболее длинная цепь из атомов углерода, а соединенная с ней алкильная группа рассматривается как заместитель.
2. Основной алкан с длинной цепью номеруется от крайнего углеродного атома, замещенные группы получают номера в соответствии с их расположением в цепи. Направление нумерации выбирается таким образом, чтобы сумма номеров боковых заместителей оказалась наименьшей.
3. Если к одному атому углерода присоединены два одинаковых заместителя, то номеруются оба заместителя.
Наличие нескольких одинаковых заместителей обозначают приставкой ди-, три-, тетра- и т.д.
4. Заместители с разветвленной цепью получают название путем распространения на них системы, используемой для разветвленных углеводородов, т.е. выбираются заместители с наиболее длинной цепью, причем нумерация начинается с атома углерода, связанного с основной цепью.

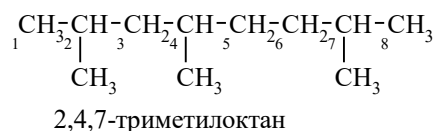
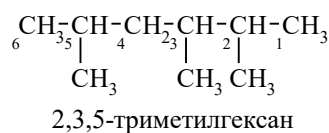


5. При наличии в углеродной цепи двух и более заместителей различного типа каждый заместитель в цепи обозначается цифрой, и группы называются в алфавитном порядке.
6. Если имеются две цепи одинаковой длины, выбирается та из них, которая содержит наибольшее число заместителей.

Эти правила можно наглядно проиллюстрировать на следующих примерах:



7. Если имеются три заместителя, из которых два находятся на равном расстоянии от края цепи, нумерация проводится таким образом, чтобы средний заместитель имел наименьший номер:



Физические свойства.

В гомологическом ряду алканов с 1 по 4 члена гомологического ряда – газообразные, с 5 по 16 – жидкости, выше 16 – твердые тела.

Каждая дополнительная -CH₂- группа вносит определенный вклад в значение T_{кип}, T_{плав}, S данного соединения.

Все эти три параметра являются функцией строения. Они зависят как от молекулярного веса, так и от характера и количества функциональных групп входящих в состав молекулы. Еще один немаловажный фактор – строение углеродного скелета. Во-первых с ростом углеродных атомов в цепи увеличивается взаимопротягивание

соседних молекул которые требуют дополнительной затраты энергии для разрыва образованных связей.

Температура кипения более закономерно зависит от строения, чем температура плавления. Общим правилом является повышение температуры кипения с увеличением молекулярной массы. В пределах данного гомологического ряда это правило выдерживается. Увеличение степени разветвленности углеродного скелета в алканах сопровождается заметным понижением температуры кипения.

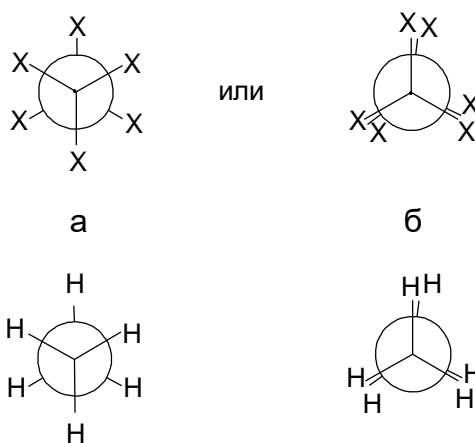
Алканы поглощают ультрафиолетовое излучение в области длин волн менее 200 нм. В ИК-спектрах для них характерны полосы в области $2800-3000\text{ см}^{-1}$ (валентные колебания С-Н) и $1380-1470\text{ см}^{-1}$ (деформационные колебания той же связи). Полосы поглощения, отвечающие связи С-С, мало интенсивны и трудно идентифицируются.

ЯМР-спектры алканов трудно расшифровываются, так как химические сдвиги различным образом расположенных протонов имеют близкие значения (около 0,5-2 м.д.)

Конформация алканов.

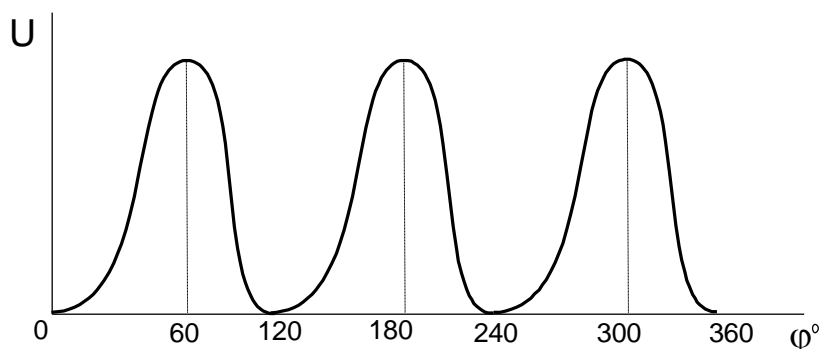
В соответствии с классической теорией строения вращение вокруг одиночной связи ничем не ограничено. В действительности же при этом меняются расстояния между валентно несвязанными атомами. Если эти состояния не слишком велики, то будет меняться также потенциальная энергия обусловленная наличием сил отталкивания между такими атомами. При их удалении друг от друга соответствующий уровень потенциальной энергии понижается, и наоборот.

Вращение вокруг σ -связи между двумя атомами в первом валентном состоянии (sp^3) сопряжено с изменением потенциальной энергии отталкивания, в первую очередь между атомами и группами, непосредственно связанными с указанными атомами. На плоскости соответствующее пространственное расположение атомов может быть представлено проекционными формулами, в которых ось соответствующей σ -связи расположена перпендикулярно плоскости изображения. При этом атомы, связанные посредством σ -связи проецируются в одну точку на плоскости и один из них заслоняет второй. В случае молекулы X_3C-C_3X , где X обозначены любые заместители (самый простой вариант $X=H$), такая проекция выглядит следующим образом:



Атом углерода, расположенный впереди, изображен условно точкой, дальний атом углерода – кружком. Относительное расположение заместителей, связанных с различными атомами углерода, меняется при вращении вокруг соединяющей их σ -связи. При этом возможны два предельных случая – скошенное и заслоненное положение заместителей X относительно друг друга. Скошенное положение *a* соответствует максимальным, заслоненное *b* – минимальным расстояниям между ближайшими заместителями у атомов углерода, соединенных σ -связью. Следовательно, в состоянии, *a* потенциальная энергия соответствующего отталкивания минимальна, в состоянии *b* – максимальна.

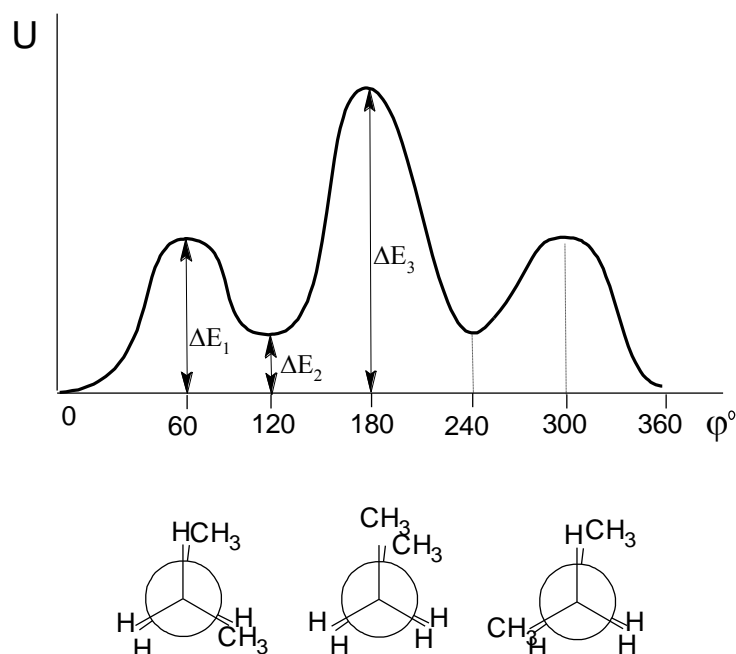
Кривая зависимости потенциальной энергии от угла вращения (φ) вокруг σ -связи следующая:



При обороте на 360° встречаются три энергетических минимума и три потенциальных барьера. Рассматриваемая молекула находится в каждый данный момент в состоянии, соответствующим одному из указанных минимумов, и способна перейти в один из соседних минимумов только после приобретения энергии активации, необходимой для преодоления барьера. Наиболее вероятные значения φ ($0, 120$ и 240°) соответствуют энергетически устойчивым состояниям, которые называются конформациями.

Соединения типа X_3C-CX_3 характеризуются тремя вырожденными энергетически равноценными конформациями типа *a*. Если два соседних атома углерода в первом валентном состоянии соединены с различными заместителями, различные конформации уже не являются энергетически равноценными. В качестве простейшего примера можно привести молекулу бутана. Три конформации этой молекулы обусловленные вращением вокруг центральной C–C связи, следующие:





Соответствующий график зависимости потенциальной энергии молекулы от угла вращения приведен выше. Значение $\varphi=0$ соответствует транс-конформации. Поскольку потенциальная энергия отталкивания зависит от характера отталкиваемых групп, все конформации бутана энергетически неравноценны. Наиболее низкий уровень потенциальной энергии соответствует транс-конформации (2 Н–Н и 4 Н–СН₃ – отталкивания). Уровень потенциальной энергии обеих гош-конформаций (3 Н–Н, 2 Н–СН₃ и 1 СН₃–СН₃ – отталкивание) выше на величину ΔE_2 . Различна также высота потенциального барьера для переходов **транс-гош** и **гош-гош** (ΔE_1 и ΔE_3). По существующим данным $\Delta E_1=3300$, $\Delta E_2=800$, $\Delta E_3=4000-6100$ ккал/моль.

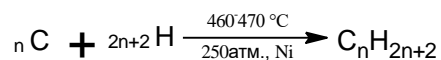
Для этана СН₃–СН₃ высота потенциального барьера между вырожденными конформациями 3000 ккал/моль. Из этого следует, что при 300°К в среднем только одно из 160 вращательных колебаний около конформационного энергетического минимума сопряжено с перескоком через потенциальный барьер. Следовательно, даже в самом благоприятном случае (наиболее низкий барьер) мы имеем дело не со свободным, а с заторможенным вращением вокруг σ -связи.

При понижении температуры частота преодоления барьера падает. При комнатной температуре скорости взаимного превращения различных конформаций очень велики между ними существует определенное равновесие. При 300°К бутан на 2/3 – транс-конформер и 1/3 оба гош-конформера (ротамеры). Рассмотренные примеры относятся к наиболее простым из возможных конформационных вариантов. В случае более длинных углеродных цепей, т.е. если в молекуле $n-\sigma$ -связей, то возможно 3^n – конформационных состояний.

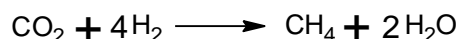
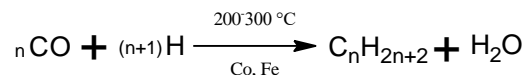
Способы получения алканов.

1. Природный источник получения алканов – природный газ (в них содержание алканов 98%).
2. Сопутствующий газ при нефтедобыче содержит до 67% алканов.

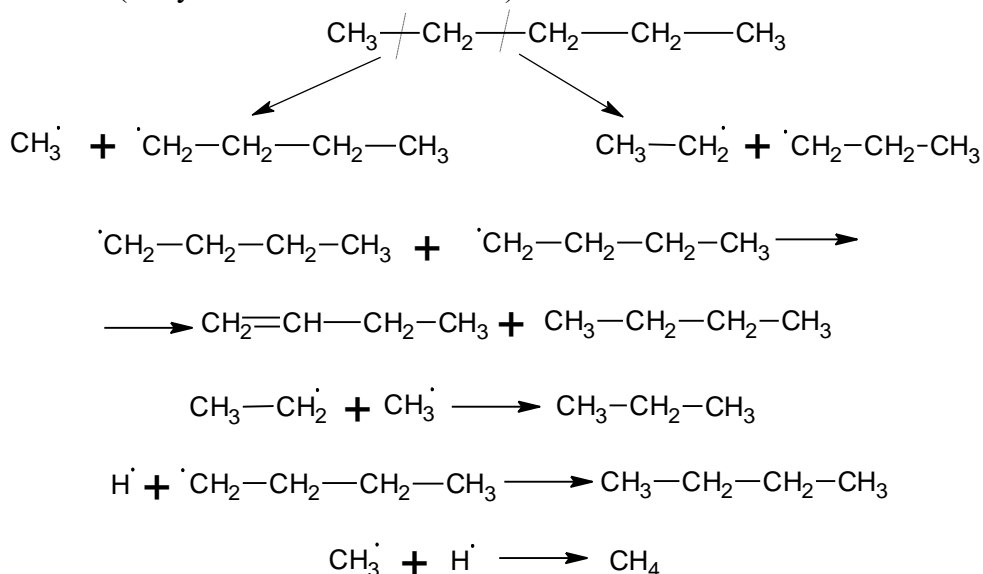
3. Основной источник углеводородов – нефть, которая содержит сотни типов углеводородов. Основные – алканы и циклоалканы.
4. Следующий природный источник – каменный уголь. Получают алканы каталитической гидрогенизацией угля при температуре 460-470°C, 250 атм. И в присутствии никелевого катализатора.



5. Метод Фишера-Тропша. Каталитическое гидрирование оксидов углерода. При этом образуется смесь алканов (синтины) состоящая из нормальных алканов с примесью разветвленных.

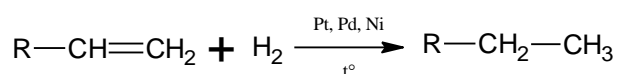


6. Крекинг. Данным методом, в результате разрыва С–С связи, возможно получение алканов как с меньшей молекулярной массой, так и с большей молекулярной массой. Существует каталитический и термический крекинг. Термический крекинг осуществляется при температуре 500-700°C. Каталитический при температуре 500-600°C и в присутствии катализаторов. Энергия С–С связи меньше, чем - С–Н связи . Поэтому С–С связь разрывается гомолитически и из полученных радикалов образуются соответствующие алканы (получаются ценные алканы).

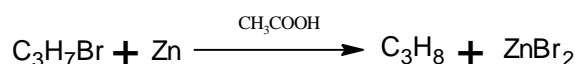


Лабораторные способы получения.

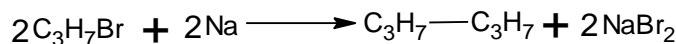
1. Гидрирование алканов при невысоком давлении в присутствии катализаторов.



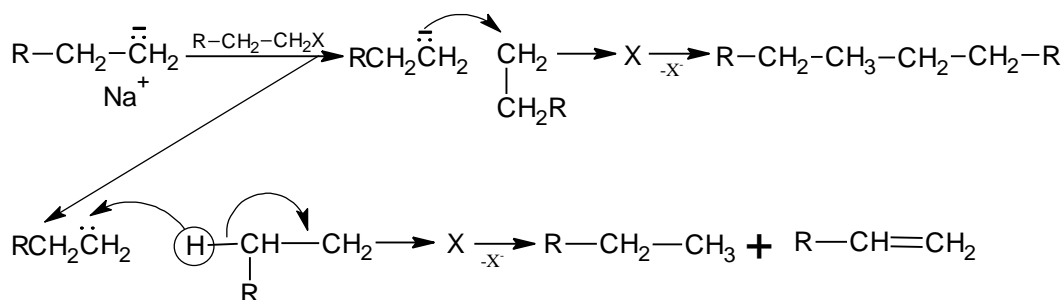
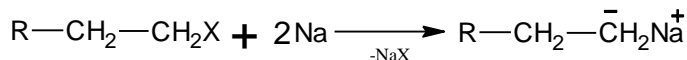
2. Восстановление галогеналканов в присутствии минеральных кислот.



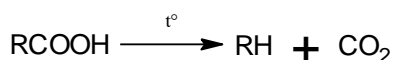
3. Реакция Вюрца. Имеет значение при получении алканов с удлиненной симметричной структурой.



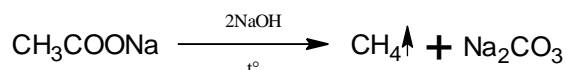
Механизм реакции был изучен Шорыгиным.



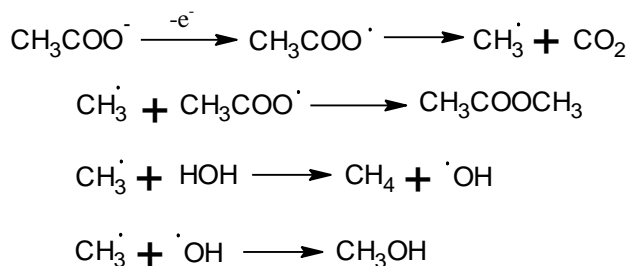
4. Декарбосилирование карбоновых кислот и их солей.



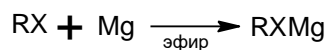
При декарбосилировании солей карбоновых кислот реакцию проводят в избытке щелочи.



5. Синтез Кольбе. Электролиз солей органических кислот рассмотрен на примере солей уксусной кислоты. При электролизе на аноде:



6. Электролиз металлоорганических соединений. При взаимодействии галогеналканов с магнием в среде эфира образуются магниевые органические соединения – реактив Гриньяра.



При его гидролизе.



Химические свойства.

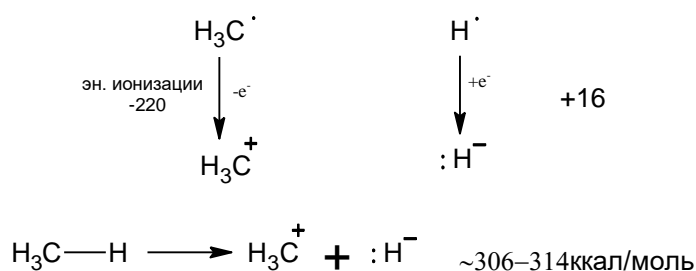
Алканы – жесткоструктурированные соединения. Они трудно ионизируются и поляризуются.

Но известно, что для алканов характерны реакции, протекающие по свободнорадикальному механизму. Почему? Разберем на примере метана.

Энергетические затраты при гомолитическом разрыве С–Н связи порядка 102-104 ккал/моль.



При гетеролитическом разрыве 306-314 ккал/моль



Поэтому для предельных углеводородов характерны реакции протекающие по свободно- радикальному механизму.

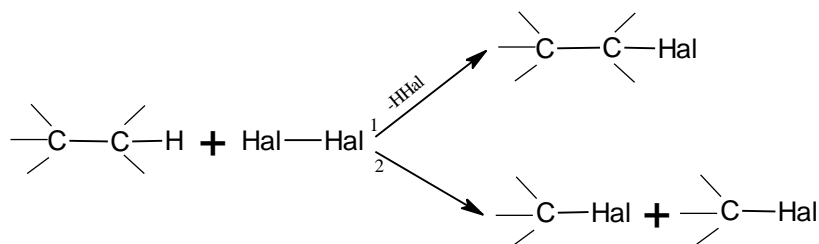
Энергия связи.

Алканы, полученные из нефти, при горении выделяют тепло и энергию. Поэтому они представляют практический интерес с точки зрения выделения тепла. Зная величину энергии связи, можно установить энергии сгорания многих органических веществ

Энергия связи в ккал/моль при 25°C.

H–H	104,2	C–H	98
O=O	119,1	O–H	110
F–F	37	O–O	35
Cl–Cl	58	N–O	53
Br–Br	46	C–C	81(86)
Y–Y	36	C–F	102(116)
H–F	135	C–Cl	78(81)
H–Cl	103	C–Br	65(69)
H–Br	87	C–Y	57(51)
H–Y	71		

Галогенирование.



В данном случае реакция может протекать в двух направлениях, либо с разрывом цепи (86 ккал/моль) и последующим присоединением галогена, либо за счет отрыва атома водорода с последующим его замещением.

1) Затраты энергии: разрыв C–H и Hal–Hal

Выделение энергии: C–Hal и H–Hal

Можно подсчитать энергетический баланс реакции.

Сопоставляя эти данные для конкретного углеводорода, галоида можно выяснить экзо- или эндо- термическим будет процесс.

2) Если реакция идет по второму направлению.

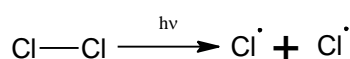
Энергетические затраты: разрыв C–C и Hal–Hal

образование 2 C–Hal

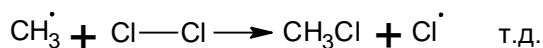
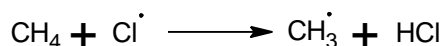
Если сопоставить энергетический баланс обеих направлений – разница невелика, но реакция, как показывает опыт, протекает по первому направлению. Это можно объяснить пространственными соображениями, т.е. связь C–H более доступна. Связь C–C рвется в жестких условиях. Разрыв C–H и C–C связей и образование свободных радикалов требует высокой энергии активации, поэтому при комнатной температуре процесс протекает в присутствии катализаторов или УФ-облучения.

В целом принято считать, что галогенирование алканов протекает по цепному механизму Семенова. Реакция состоит из трех стадий:

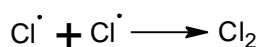
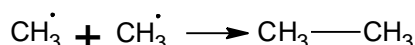
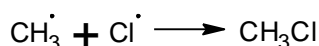
1. Инициирование



2. Развитие цепи



3. Разрыв цепи



Необходимо отметить, что вторая стадия доминирует над третьей при малых концентрациях радикалов. Если продлить вторую стадию – образуются CH_3Cl_2 , CHCl_3 и т.д.

1. Как меняется энергетический баланс при переходе от одного галоида к другому?

2. Избирательность (селективность).

При подсчете баланса реакции, оказывается, что при фторировании выделяется большое количество энергии. И действительно с фтором алканы реагируют с взрывом.

Баланс реакции йодирования показывает, что реакция эндотермична. Йод образует малоактивный радикал. Ингибитор цепных реакций.

Хлорирование идет с выделением 27 ккал/моль. Бромирование ≈ 10 ккал/моль.

Хлор как реагент более энергичен и как следствие чем более энергичен реагент, тем меньше избирательность реакции. Фторирование идет только при разбавлении реакционной массы азотом или неоном. Невозбужденный хлор и бром в реакцию с алканами не вступает. При нагревании и освещении галоген возбуждается и вступает в реакцию. Таким образом, скорость галогенирования снижается в ряду: $F > Cl > Br > I$

3. Как влияет строение углеводорода на реакционную способность?

С учетом того, что первичные, вторичные, третичные алканы характеризуются различной реакционной способностью, а так же тот факт, что хлор и бром характеризуются различной активностью, галогенирование и бромирование различаются избирательностью, селективностью.

Так при хлорировании и бромировании первичных, вторичных, третичных алканов скорости реакции кратны соответственно:

Hal \ C-H	первичный	вторичный	третичный
Cl ₂	1	3,9	5,1
Br ₂	1	32	1600

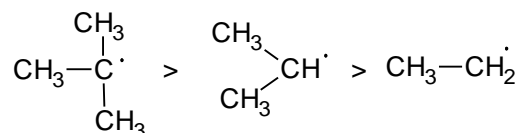
В обоих случаях галогенирование третичных идет с большей скоростью, чем первичных и вторичных алканов.

	Энергия связи (ккал/моль)
CH ₃ -H	102
CH ₃ -CH ₂ -H	98
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}-\text{H} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	94
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	90

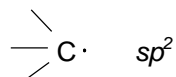
Объясним: разница в калориях невелика, следовательно, не является определяющим фактором. Большое значение имеет легкость образования и устойчивость соответствующего радикала.

Ранее при обсуждении карбониевых катионов мы выяснили, что наиболее устойчивы третичные карбокатион (9 σ л сопряжение), далее вторичные (6 σ л сопряжение) и третичные (3 σ л сопряжение).

Аналогичное, наблюдается у третичных, вторичных и первичных радикалов. Таким образом, наиболее устойчивы:

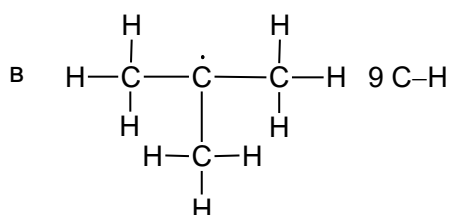
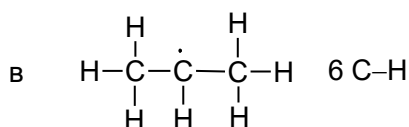
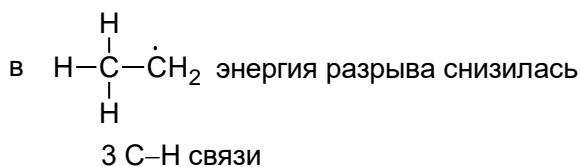
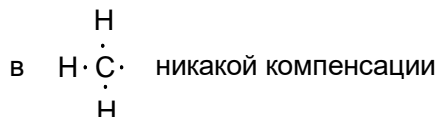
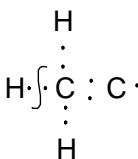


Третичный радикал образуется легче других (ранее объясняли с точки зрения делокализации).



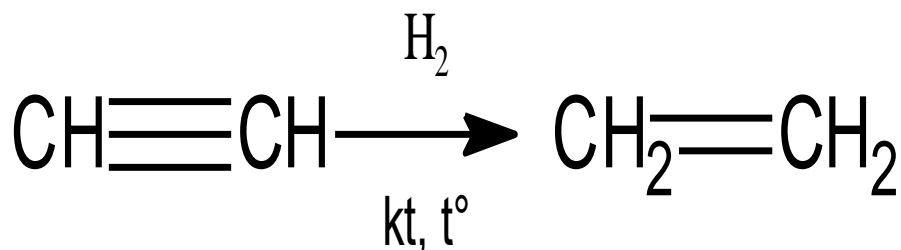
Этот радикал имеет плоское строение с атомом углерода в центре. Наличие неспаренного электрона – невыгодная позиция, он стремится его «растянуть» – делокализовать. Чем больше удастся его рассредоточить, тем лучше.

Атом водорода в α -положении может компенсировать. Происходит распаривание C–H связей.



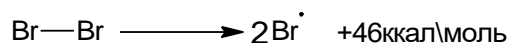
Делокализация неспаренности приводит к увеличению устойчивости образующихся радикалов.

При хлорировании и бромировании изобутана получаются следующие результаты:

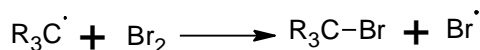
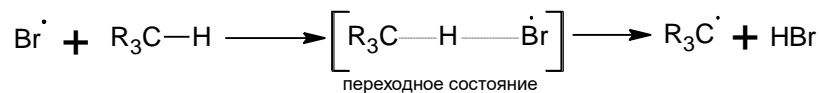


Механизм бромирования.

Инициирование:



Развитие цепи:



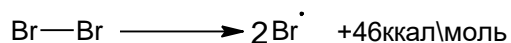
Стадией определяющей скорость процесса, является отрыв водорода, и поэтому состав продукта определяется селективностью (избирательностью) отрыва водорода. Энтальпия, необходимая для отрыва атома водорода атомами брома от метана, этана (перв.), пропана (втор.) и изобутана (третичного водорода), равна соответственно +16,5; +10,5; +7,0; и 3,5 ккал/моль. Эти различия отражаются в энергии активации, и поэтому существует значительная кинетическая предпочтительность отрыва водорода в последовательности: третич.>вторич.>первич. Структурные особенности, стабилизирующие радикал за счет делокализации, также приводят к кинетической селективности при радикальном бромировании.

При хлорировании, хотя и действует описанный цепной механизм как при бромировании, однако имеется ключевое различие, состоящее в *значительном уменьшении селективности хлорирования*. Из-за большей активности хлора, стадия отрыва протона более быстрая. Из-за большей энергии атома хлора по сравнению с атомом брома, все реакции отрыва первичного, вторичного, третичного атома водорода оказываются более экзотермичны, чем при бромировании. В результате такой экзотермичности, устойчивость радикального продукта оказывает меньшее влияние на энергию активации (т.е. на процесс).

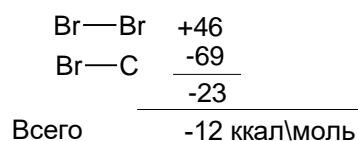
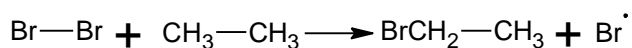
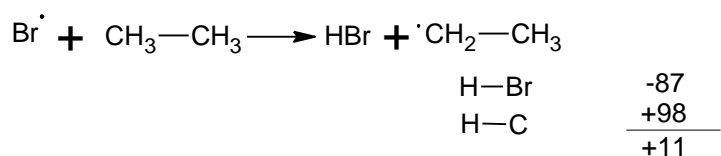
Таким образом, хлорирование идет более энергично, чем бромирование. Хлор как реагент более энергичен и как следствие, чем более энергичен реагент, тем меньше избирательность реакции.

Задача: Вычислить энтальпию для каждой стадии бромирования этана с помощью атома брома, образующихся из молекул брома. Какова полная энтальпия реакции?

Инициирование

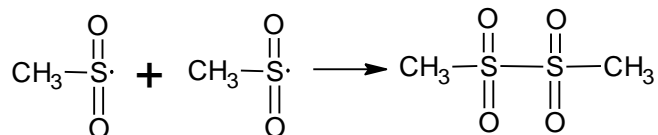
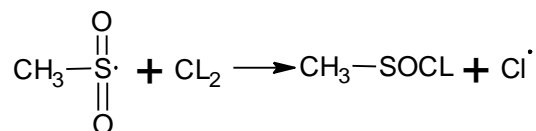
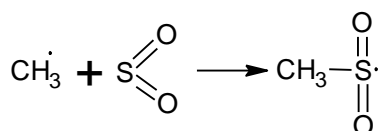
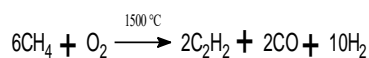
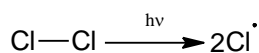


Развитие цепи



Сульфохлорирование.

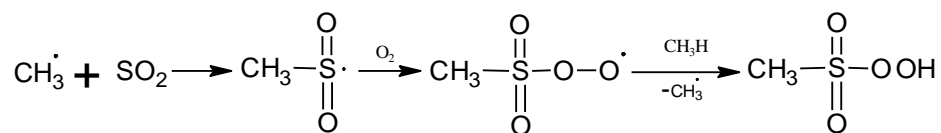
Под влиянием УФ освещения алканы вступают в реакцию со смесью SO_2 и Cl_2 . Реакция протекает по цепному механизму.



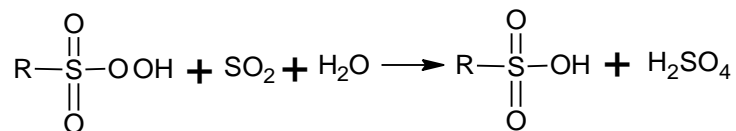
Сульфоокисление.

При обычной температуре серная кислота не действует на алканы. При нагревании действует как окислитель, под влиянием УФ освещения или же в присутствии пероксидов (распадается на радикалы) алканы вступают в реакцию сульфоокисления.





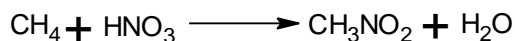
Образовавшийся пероксид в присутствии воды окисляет SO_2 до H_2SO_4 :



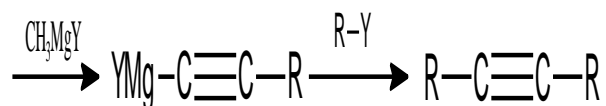
Нитрование.

Концентрированная азотная кислота при комнатной температуре с углеводородами не реагирует, а при нагревании окисляет. Чаще для нитрования используют окислы азота.

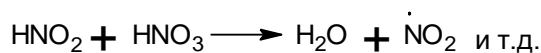
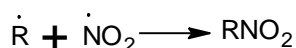
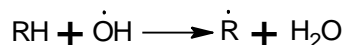
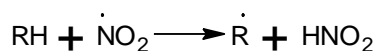
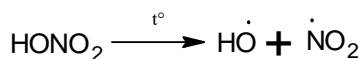
При 500°C метан при действии азотной кислоты или двуокиси азота нитруется:



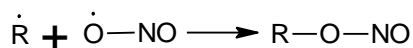
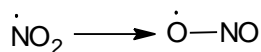
При действии разбавленной азотной кислоты (11-14%) и при температуре 150°C вторичные и третичные атомы углерода легко замещаются нитрогруппой:



Реакция основательно не изучена, но предполагается, что реакция протекает по цепному механизму.



В качестве побочных продуктов могут образовываться эфиры азотной кислоты:

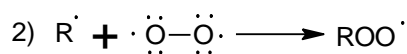
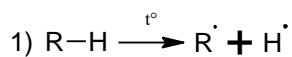


Окисление.

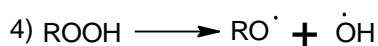
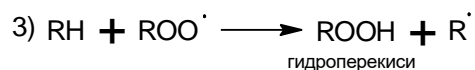
Глубокое окисление предельных углеводородов приводит к образованию CO_2 и H_2O . Это свойство используется во многих промышленных целях (отопление, двигатели внутреннего сгорания и т.д.). Для алканов при невысоких температурах (150°C) окисление протекает в присутствии солей хрома и марганца.

В процессе окисления образуются органические гидроперекиси.

При высокой температуре образуется свободный радикал, который присоединяет молекулярный кислород, с образованием перекисного радикала.

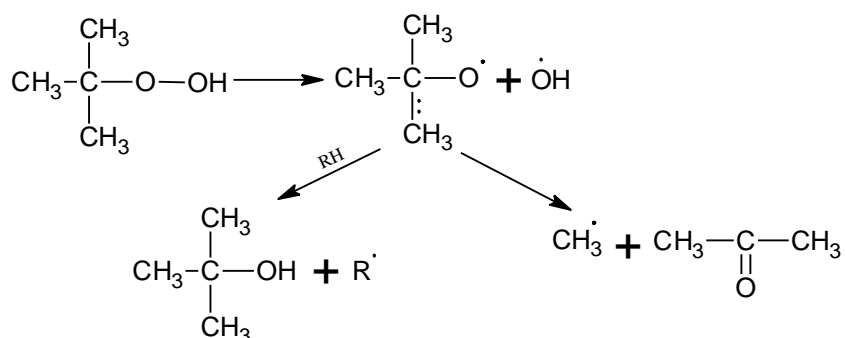


Есть предположение, что кислород переходит в активную бирадикальную форму.

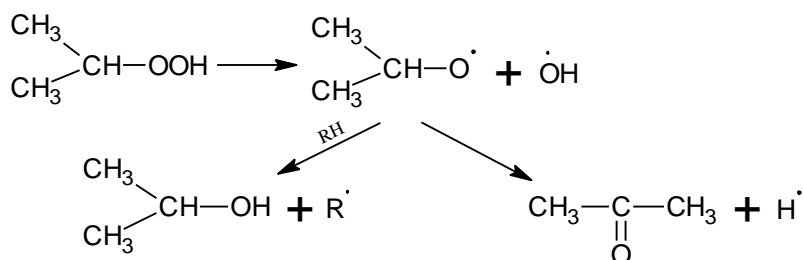


Далее реакция зависит от строения радикала.

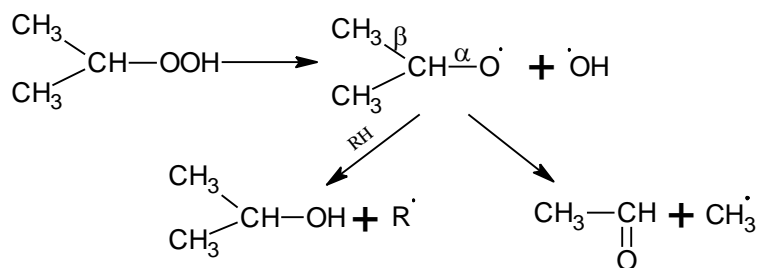
Третичный:



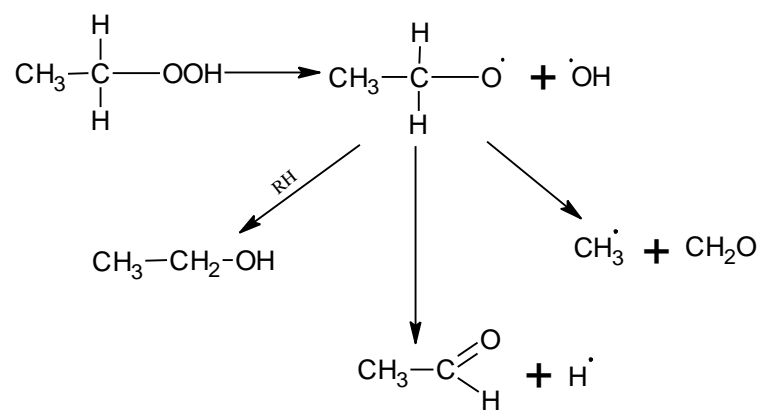
Вторичный (при низких температурах):



Вторичный (при высоких температурах):



Первичный:

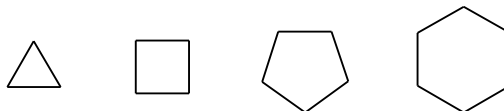


Алициклические углеводороды. Циклоалканы.

Насыщенные моноциклические углеводороды именуются циклоалканами. Общая формула $(\text{CH}_2)_n$. Атомы углерода находятся в sp^3 гибритизированном состоянии.

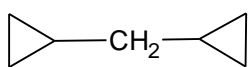
Номенклатура:

Их названия производят из названия алканов с тем же числом атомов углерода, пользуясь приставкой цикло- : циклопропан, циклобутан, циклопентан, циклогексан и т.д.

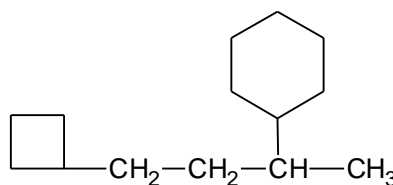


Название циклических радикалов производят из названия соответствующих циклоалканов так же, как название алкилов. Нумерация атомов также начинается с углеродного атома.

1. Если в молекуле имеется несколько изолированных друг от друга циклов или алифатическая углеродная цепь, примыкающая к циклу, достаточно длинна или сложна, то название такого углерода можно получить, исходя из номенклатуры алифатических углеводородов, рассматривая при этом цикл в качестве одного из заместителей. Например:



дициклопропил метан



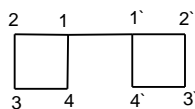
1-циклобутил-3-циклогексил бутан

В бициклических системах циклы должны быть либо непосредственно связаны друг с другом одиночной или двойной связью, либо должны обладать одним или несколькими общими углеродными атомами. В зависимости числа общих углеродных атомов можно выделить следующие подтипы бициклических систем:

Число общих, для обоих циклов, атомов углерода.	Тип бициклической системы.
0	Сомкнутая бициклическая система
1	Спироуглероды или спироалканы (спираны)
2	Бициклические системы с конденсированными кольцами
3 и более	Мостиковые циклические системы

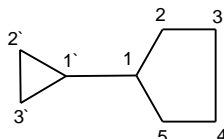
- 1) В бициклических сомкнутых системах углеродные атомы каждого цикла нумеруются отдельно, начиная с атома, через который осуществляется связь со

вторым циклом, причем один из циклов нумеруется цифрами с штрихами. Если оба цикла идентичны, то названия производятся из названия соответствующего циклического радикала с помощью приставки би- :



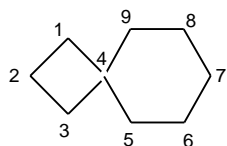
бициклобутан

2) Если циклы не идентичны, один из них рассматривают как заместитель:



циклопропилциклопентан

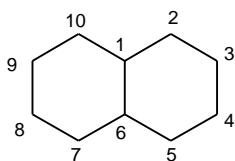
1. В номенклатуре спиранов, конденсированных и мостиковых систем название производят из наименования алкана, число атомов углерода в котором равно общему числу атомов углерода в обоих циклах. В случае спиранов к названию алкана добавляют приставку спиро-, после чего в квадратных скобках указывают количество атомов углерода в обоих циклах, связанных с общим для них атомом углерода, начиная с меньшего из этих чисел. Таким образом, каждое число на единицу меньше числа звеньев в соответствующем цикле.



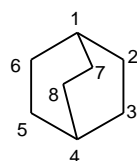
спиро-[3,5]-нонан

Нумерация начинается с атома углерода в меньшем цикле, непосредственно связанного с общим для обоих циклов атомом углерода (спироуглеродов).

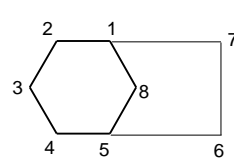
2. Бициклические системы с конденсированными циклами или мостиками рассматриваются как два атома углерода, связанных тремя углеродными цепями. В качестве углеродной цепи может выступать и ковалентная связь между этими атомами (число звеньев цепи равно нулю). За основу берется название алкана, содержащего столько же атомов углерода, сколько их в рассматриваемой бициклической системе. К названию алкана добавляется приставка бицикло-, после чего в квадратных скобках в порядке убывания приводится число атомов углерода в каждой из трех мостиковых цепях. Нумерация начинается с одного из атомов углерода, на которых замыкаются эти цепи, причем первой нумеруется самая длинная цепь, а последней – самая короткая.



бицикло-[4,4,0]-декан



бицикло-[2,2,2]-октан



бицикло-[3,2,1]-октан

Конформация алициклических соединений.

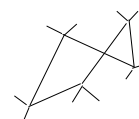
1. Из тетраэдрической модели атома углерода следует, что нормальные углы между валентностями атома углерода равны $109^{\circ}28'$. Естественно предположить, что любое изменение нормальных валентных углов будет связано с затратой энергии. Эта идея была положена Байером в основу так называемой теории напряжения. Такого вида напряжение называется угловым (увеличение энергии молекулы вызванное отклонением угла между связями от величины нормального тетраэдрического угла $109^{\circ}28'$). Согласно теории напряжения Байера, легкость образования алициклов и их устойчивость зависит от того обстоятельства, в какой степени валентные углы в цикле отличаются от тетраэдрических $109^{\circ}28'$, т.е. от нормального валентного угла. Чем эти углы ближе к нормальному, тем цикл устойчивее и тем легче образуется. Согласно теории Байера, из трех углеродных циклов: циклопропанового, циклобутанового, циклопентанового – первый является наиболее, а последний – наименее напряженным. Экспериментально вполне согласуется.

2. Однако теория напряжения Байера учитывает только деформацию нормальных валентных углов углерода, но не учитывает отталкивания атомов водорода соседних CH_2 групп. А между тем в молекулах алициклов взаимное расположение атомов отвечает самому невыгодному энергетическому состоянию («заслоненная» конформация).

Вследствие этого обстоятельства в молекулах алициклов, кроме Байерского напряжения существует еще торсионное напряжение (напряжение Питцеля), напряжение стремящееся вывести молекулу из энергетически невыгодного конформационного состояния. В молекуле циклобутана и циклопентана, где друг другу противостоят четыре или пять пар атомов водорода, торсионное напряжение настолько велико, что углеродное кольцо уже не может оставаться плоским. Циклопентан описывается двумя конформациями: 1-конверт и 2-полукресло. Так в первой конформации, в молекуле циклопентана, один из углеродных атомов находится вне плоскости кольца. При этом каждый из пяти атомов углерода выступает из плоскости цикла поочередно (со скоростью конформационных взаимопревращений). Отклонение от плоскости составляют $0,2-0,3\text{A}^{\circ}$. Конечно при выходе атома из плоскости цикла возрастает байеровское напряжение, однако оно с избытком компенсируется благодаря тому, что одна из невыгодных заслоненных конформаций частично приближается к более выгодной скошенной конформации. В конформации полукресло три атома копланарны, а один атом находится выше и один ниже образованной тремя атомами плоскости. Различия энергии конформеров малы.

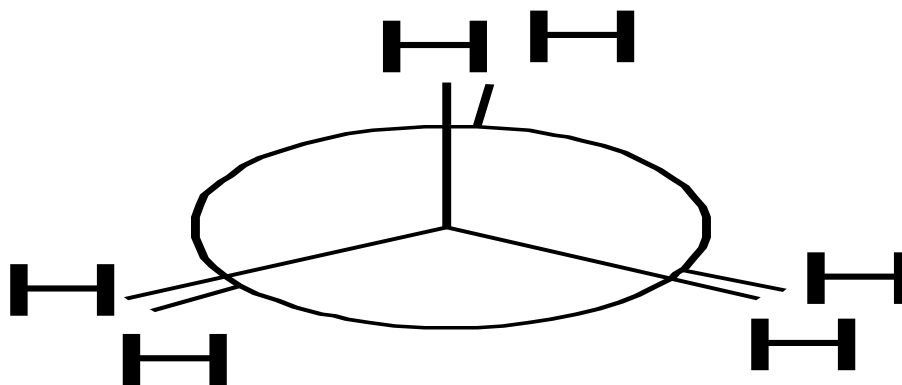


конверт

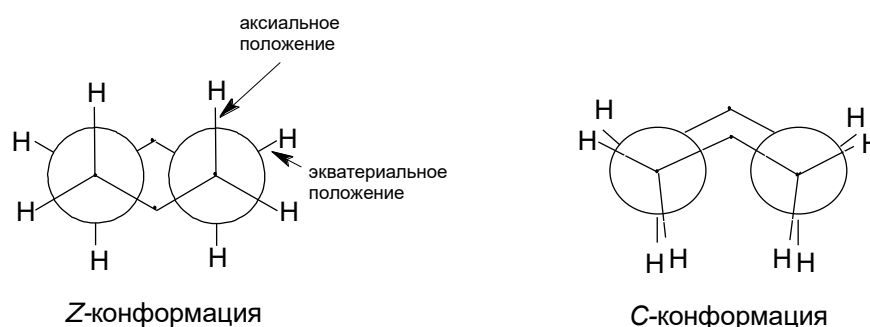


полукресло

Начиная от шестичленных циклов, составленных из атомов в первом валентном состоянии, мы имеем дело с неплоским пространственными образованиями, для которых возможны различные конформационные состояния. Циклогексан может существовать в виде двух конформеров.



Их проекционные формулы выглядят следующим образом:



в случае *Z*-конформации взаимное расположение атомов водорода, связанных с соседними атомами углерода, соответствует минимуму конформационного отталкивания. Для *C*-конформации такое положение невозможно для атомов водорода у двух *C–C* связей, изображенных на проекции, и атомы водорода вынуждены располагаться в заслоненных положениях, соответствующих вершине энергетического барьера вращения вокруг σ -связи. Рассматривая проекционную формулу (молекулярную модель) *Z*-конформера циклогексана, легко заметить, что все ее шесть атомов углерода находятся в идентичных положениях, в то время как положение *C–H* связей различно. Шесть связей направлены перпендикулярно ($3\uparrow$ и $3\downarrow$) двум параллельным плоскостям в которых расположены (по три в каждой) атомы углерода. Эти положения называются аксиальными. Остальные шесть связей *C–H* направлены под небольшим углом к указанным плоскостям. Это положение называется экваториальным.

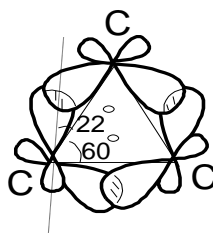
Если в циклогексане водород замещается каким-либо заместителем, для него энергетически более выгодным оказывается экваториальное положение, поскольку в аксиальном положении имеется дополнительное конформационное отталкивание от остальных аксиальных заместителей (или атомов водорода).

3. Трансангулярное напряжение (напряжение Прелога). Увеличение энергии молекулы вследствие взаимодействия несвязанных атомов и фрагментов. Такой тип взаимодействия называется взаимодействием через пространство.

Природа связи.

В отличие от метана, где углы между связями $109^{\circ}28'$, угол *C–C–C* в циклогексане составляет $111,5^{\circ}$. Значительные отклонения от углов между связями от идеальных значений найдены в производных циклопропана, циклобутана и бициклических молекул. Следовательно, эти соединения обладают значительным угловым напряжением. Так как

три атома углерода циклопропана по геометрическим соображениям должны находиться в вершинах равностороннего треугольника, то здесь углы равны 60° . Такое расположение означает существенное искажение нормальных тетраэдрических углов и порождает некоторые специфические химические и физические свойства. При создании модели для описания связей в циклопропане предположим, что любой атом углерода должен принимать такую гибридизацию, которая приводит к наиболее стабильному расположению связей. Орбитали, используемые для формирования С–С связей в циклопропане, могут перекрываться более эффективно, если они имеют больший p -характер, чем обычные sp^3 -связи, так как дополнительный p -характер соответствует уменьшенным углам между связями. Следовательно, орбитали используемые для связей С–Н, должны иметь увеличенный s -характер. Попытки количественного описания такой корректировки гибридизации привели к введению численных значений «доли s -характера» в связях С–Н. На основании измерений спектров ЯМР связям С–Н и С–С в циклопропане были приписаны соответствующие значения 33% и 17% s -вклада. Для циклопропана получается картина распределения электронной плотности, в которой область максимального перекрытия идет не по межъядерной оси: связи С–С в нем описываются как «изогнутые» (банановые).



Термины межъядерные углы и межорбитальные углы являются в большинстве случаев синонимами, но это соответствие нарушается в соединениях, в которых угловое напряжение достигает высокой степени – для циклопропана межъядерные углы составляют 60° , а межорбитальные углы равны приблизительно 104° .

Искажение валентных углов в циклопропане

$$(109^\circ,28' - 60^\circ):2=24^\circ,64'$$

$$(104^\circ - 60^\circ):2=22^\circ \text{ (угол различия между теоретической С–С связью и С–С связью в циклопропане).}$$

Соответственно в циклобутане искажение – $(109^\circ,28' - 90^\circ):2=9^\circ,64'$.

$$(108^\circ - 90^\circ):2=9^\circ.$$

Физические свойства.

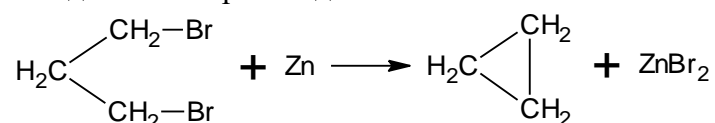
По своему химическому состоянию они мало отличаются от алканов. Низшие члены (малые циклы) – газообразны. Более высокие – жидкости. Высшие – твердые тела. Циклические соединения имеют более высокую температуру кипения, температуру плавления и чем их аналоги жирного ряда с тем же числом углеродных атомов. Температура кипения тем выше, чем больше цикл при том же составе.

Получение.

Природным источником циклоалканов является нефть (циклопентан, циклогексан). Также можно встретить в живой природе.

Все способы получения циклоалканов можно разделить на две группы: *общие* и *синтетические*.

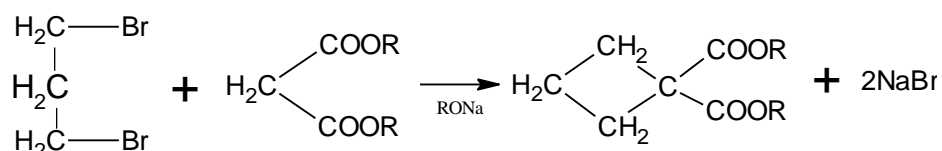
1. Дегалогенирование дигалогенпроизводных:



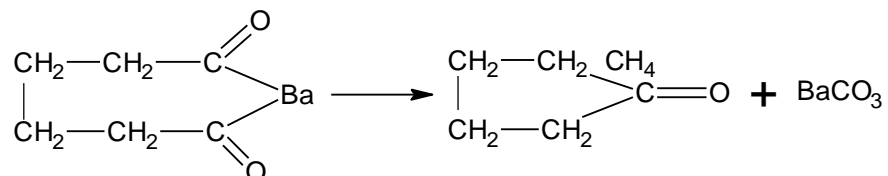
Легче всего получаются этим способом циклопропан, его гомологи и производные.

2. Взаимодействие дигалогенпроизводных с натрий малоновым эфиром.

В зависимости от дигалогенпроизводных можно получить соединения с тремя или шести членными циклами.

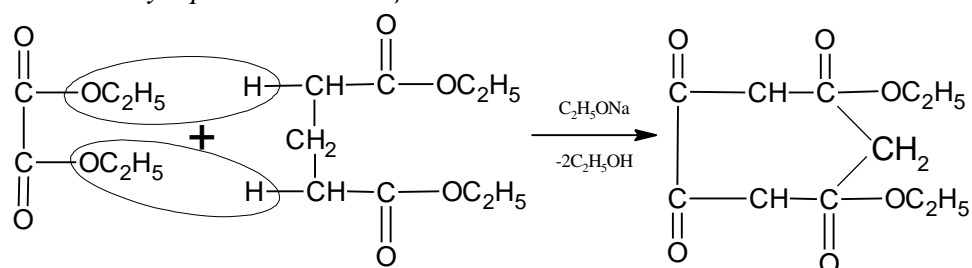


3. Декарбоксилирование солей двухосновных кислот, начиная с адипиновой пимелиновой кислот (начиная с шести атомов углерода в цепи).

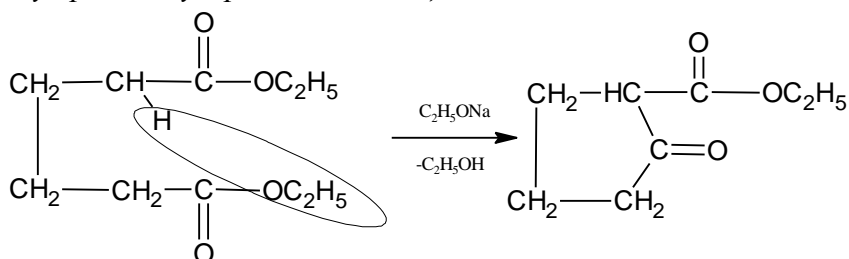


4. Сложноэфирная конденсация с участие эфиров двухосновных кислот в присутствии алкоголятов.

а. межмолекулярная конденсация:

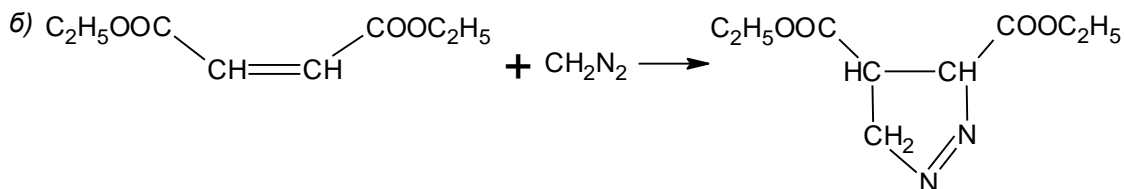
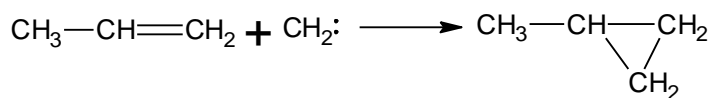
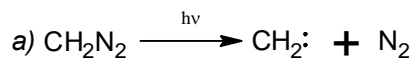


б. внутримолекулярная конденсация:

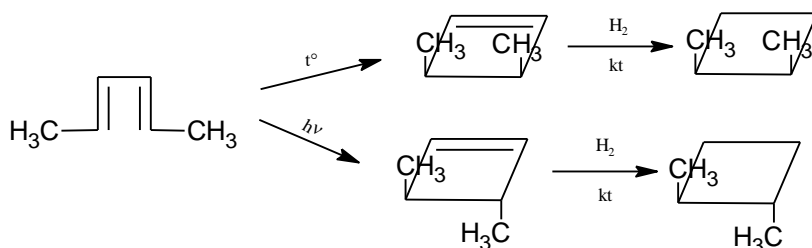


Специфические способы.

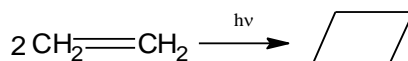
1. Трехчленные циклы часто получают из карбенов и непредельных соединений.



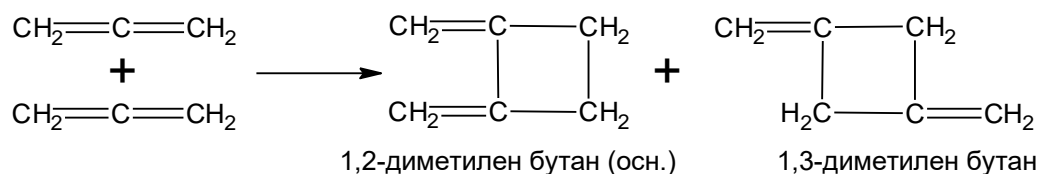
2. При нагревании или фотолизе, сопряженные диеновые или полидиеновые соединения образуют циклические структуры (в результате электростатического взаимодействия).



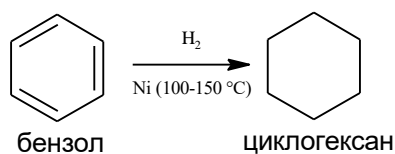
3. Фотолизом алкенов получают циклобутан и прочее.



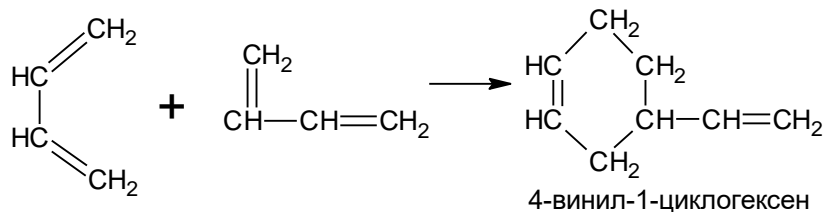
4. Диммеризацией алленов.



5. Шестичленные в основном получают гидрированием ароматических соединений.



6. Диеновый синтез.



Химические свойства.

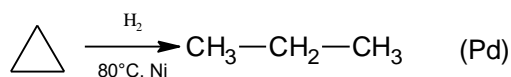
Ранее мы уже обсуждали структурные особенности циклоалканов. В циклопропане гибридные электроны имеют больший p -характер чем sp^3 -гибридизированные (нормальные).



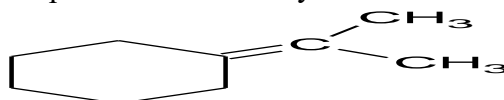
Циклопарафины сильно отличаются между собой по устойчивости цикла. Трехчленные наименее, а пяти и шестичленные более устойчивые. Особая неустойчивость трехчленного цикла связана со специфической гибридизацией орбиталей, приближающимся по характеру к sp^2 -гибридизации. Устойчивость пяти и шестичленных циклов связана с уменьшением углового напряжения.

1. Гидрирование.

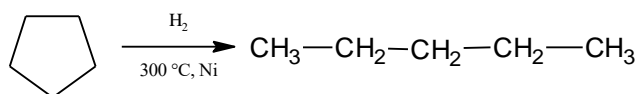
Циклопропан реагирует с водородом с раскрытием цепи.



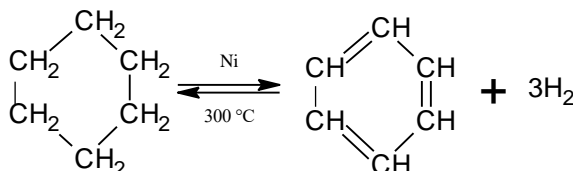
Циклобутан гидрируется при более жестких условиях.



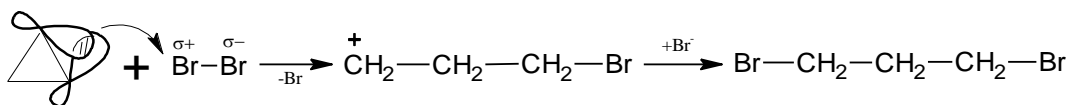
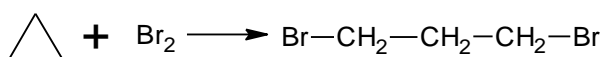
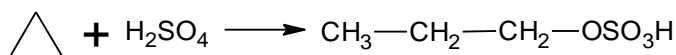
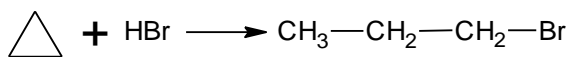
Пятичленный цикл раскрывается при более высоких температурах и более жестких условиях (Pd, 300°C).



Шестичленные циклы при нагревании с катализаторами гидрирования дегидрируются и превращаются в ароматические соединения.

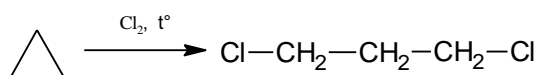


2. С учетом структурных особенностей, циклопропан с электрофильными реагентами реагирует с **раскрытием цикла** (по правилу Марковникова).

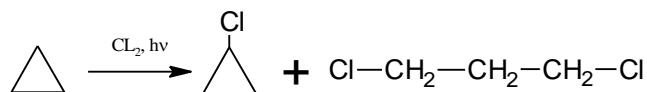


3. Галогенирование.

Если хлорирование проводить при нагревании, то основным продуктом является 1,3-дихлорпропан.

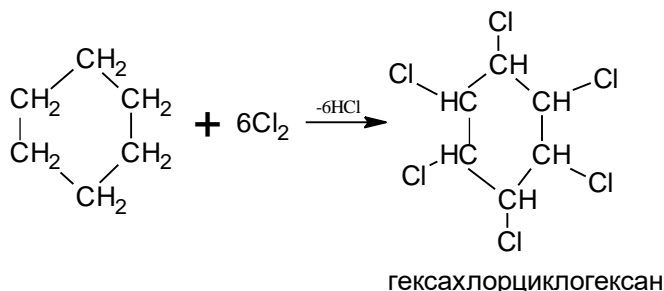


При фотохимическом хлорировании при низких температурах образуются и значительное количество хлорциклопропана.

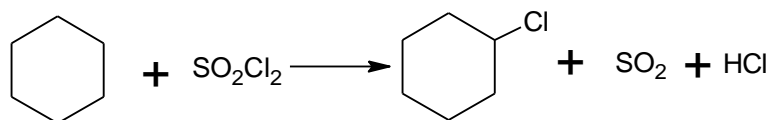


Аналогично с бромом.

Циклопарафины с пяти и шестичленными циклами вступают в обычные для парафинов реакции замещения (циклобутаны в обоих направлениях).

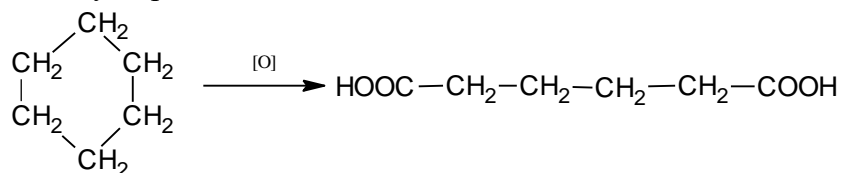


Монохлорирование легко протекает при взаимодействии с хлористым сульфуром.



4. Окисление.

При действии сильных окислителей циклопарафины образуют двухосновные кислоты с тем же числом углеродных атомов. Этим они отличаются от изомерных олефинов, окисляющихся с образованием кислот или карбонильных соединений с меньшим числом углеродных атомов.

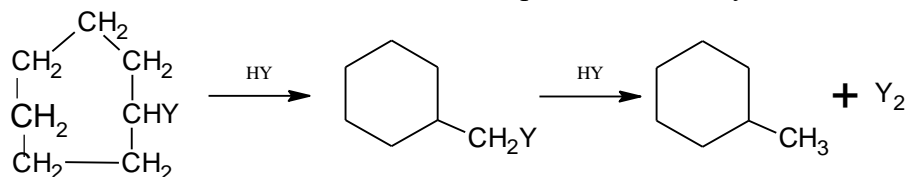


5. Взаимопреращение циклоалканов.

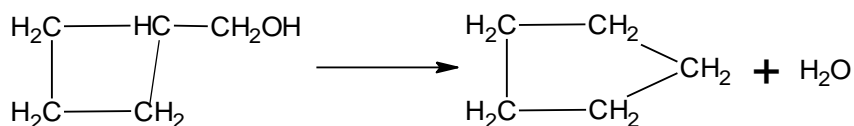
Превращение циклов друг в друга возможно двумя способами:

1. В кольцо углеродных атомов вступает один из атомов углерода боковой цепи (расширение, увеличение цикла).
2. Или же наоборот, один из углеродных атомов цикла переходит в боковую цепь (сужение цикла).

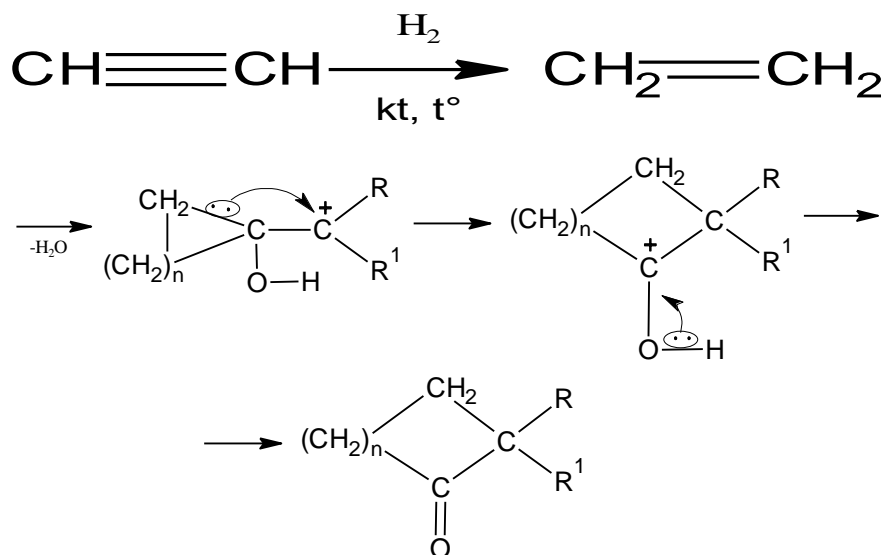
При взаимодействии йодистого циклогексана происходит следующее:



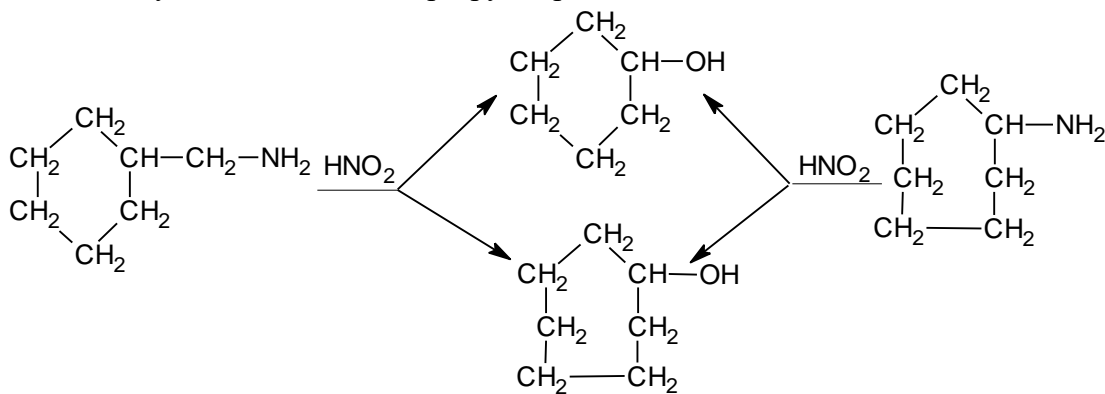
При действии кислот на спирты с трех и четырехчленными циклами может происходить превращение циклов (низшие в высшие).



Пинакалиновая перегруппировка циклических пинаконов тоже приводит к расширению цикла.



Среди реакций расширения и сужения циклов наиболее исследованной является перегруппировка Демьянова. Например, при действии азотистой кислоты на циклогексил метиламин образуется смесь циклогексилкарбинола и циклогептанола. Эта же смесь спиртов образуется и при действии азотистой кислоты на циклогептиламин. Механизм перегруппировки Демьянова аналогичен механизму пинакалиновой перегруппировки.



Алкены (олефины).

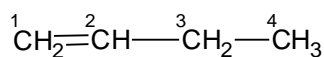
Этиленовыми углеводородами называются такие углеводороды, в молекуле которых углеродные атомы находятся в sp^2 -гибридизированном состоянии, т.е. затрачивают на соединение с соседним атомом углерода две валентности, т.е. образуют двойные связи (π - и σ -связи). (структурный анализ)

Номенклатурные правила для обозначения присутствия и положения двойных и тройных связей.

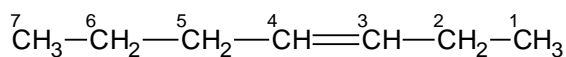
В систематической номенклатуре названия непредельных нормальных углеводородов производят из названий соответствующих алканов, заменяя окончание -ан новым.

Наличие одной двойной связи обозначается окончанием -ен. Соответствующая группа соединений называется алкены (более старое название олефины).

- Для обозначения положения двойной связи атомы углерода нумеруются, начиная от того конца углеродной цепи, который находится ближе к двойной связи. Номер того из атомов углерода, связанных двойной связью, который расположен ближе к началу цепи, используется для обозначения положения двойной связи: согласно правилам женеvской номенклатуры, этот номер добавляется после суффикса -ен, согласно IUPAC – в начале названия в качестве дополнительной приставки.

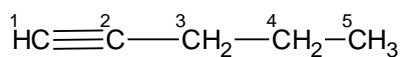


1-бутен (бутен-1)

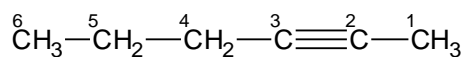


3-гептен (гептен-3)

- Присутствие одной тройной связи обозначается посредством окончания -ин. Соответствующая группа – алкины. Названия алкинов производят аналогично алкенам, пользуясь окончанием -ин вместо -ен.

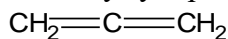


1-пентин (пентин-1)

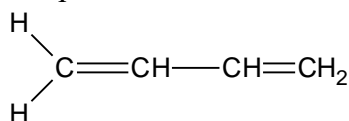


2-гексин(гексин-2)

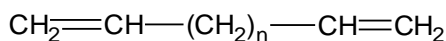
- Присутствие нескольких двойных связей (двух, трех, четырех и т.д.) обозначается соответственно окончаниями **-адиен**, **-атриен**, **-атетраен** помещая в начале (IUPAC) или в конце (женеvская номенклатура) цифры положения двойных связей.
- Для двух двойных связей.
 - две двойные связи, замыкающиеся на одном и том же атоме, углерода, называются кумулярованными.



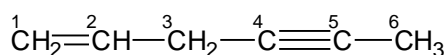
- две двойные связи, разъединенные одной одиночной связью, называются сопряженными.



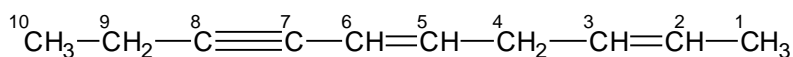
- Если между двумя двойными связями расположен один или несколько атомов углерода, то такие двойные связи называются изолированными.



5. Присутствие нескольких тройных связей также обозначается окончанием **-адиин, -атриин, -атетраин** и т.д.
6. Если имеются как двойные, так и тройные связи, то первым ставят окончание, обозначающее число двойных связей: **-ен, -адиен, -атриен** и т.д. после чего следует окончание обозначающее число тройных связей: **-ин, -диин, -триин**. Нумерацию углеродного атома начинают с того конца цепи, который ближе к двойной связи. Цифры, обозначающие положение двойных, тройных связей, размещают по женеvской номенклатуре после суффиксов. Согласно IUPAC цифры указывающие расположение двойных связей ставят перед названием соединения, цифры же указывающие положение тройных связей – перед соответствующими окончаниями.

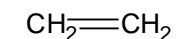


1-гексен-4-ин (гексен-1-ин-4)

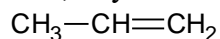


2,5 декадиен-7-ин (декадиен-2,5-ин-7)

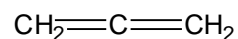
7. Если в рассматриваемом соединении невозможна изомерия, связанная с различным расположением двойных и тройных связей, то цифры, указывающие на их положение, опускаются.



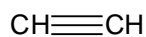
этен (этилен)



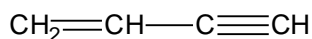
пропен (пропилен)



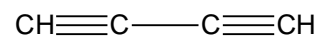
пропадиен (аллен)



этин (ацетилен)



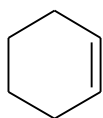
бутенин



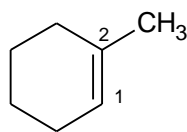
бутадиин

8. В названии циклоалкенов атомы при двойной связи получают наименьший возможный номер.

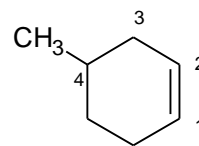
Если двойная связь находится между двумя атомами углерода, входящими в цикл то такая связь – эндоциклическая.



циклогексен

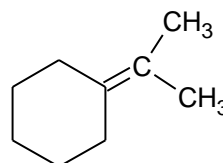


1-метил-циклогексен

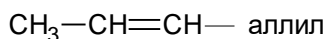
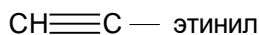
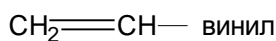


4-метилциклогексен

Если двойная связь связана только с одним атомом углерода входящим в цикл – экзоциклическая.



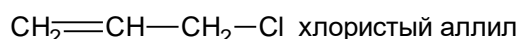
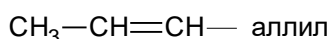
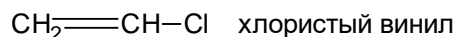
9. Названия радикалов соответствующие:



По рациональной номенклатуре все алкены рассматриваются как замещенные этилена, а алкины – ацетилена.

Тривиальные названия алкенов характеризуются окончанием -илен.

Для радикалов приняты следующие тривиальные названия.



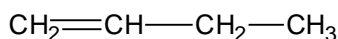
Изомерия.

Для простых алкенов характерны три вида изомерии.

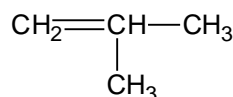
1. Структурная изомерия. Состав молекул одинаков, но углеродный скелет имеет различные формы.
2. Изомерия, связанная с месторасположением двойной связи.
3. Пространственная изомерия связана с расположением заместителей относительно двойной связи, тогда как положение двойной связи и структурный скелет не меняется.

В отличие от алканов, для которых характерно вращение вокруг σ -связи С–С, наличие π -связи в алканах не позволяет осуществить это вращение.

Алкены состоящие уже из четырех атомов углерода способны проявлять все три изомерные формы.

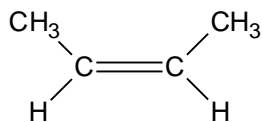


бутен-1

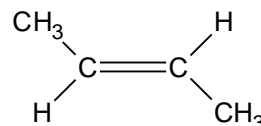


2 метил пропен

бутен-2



цис-бутен-2



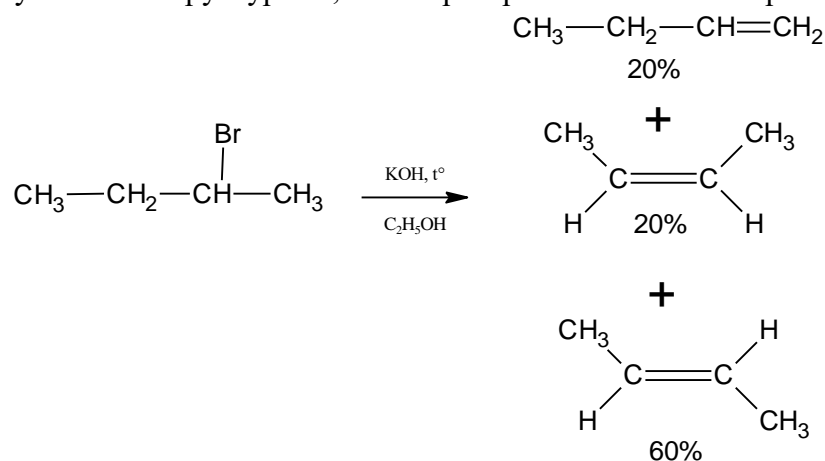
транс-бутен-2

Последние две формы бутена-2 являются пространственными изомерами, то есть они имеют отличие в геометрии расположения заместителей относительно двойной связи. Для этого используется приставка цис- или транс-.

Для систем имеющих четыре различных заместителя принцип старшинства определяется по правилу Кана-Ингольда-Прелого. Если два наиболее старших

Отщепление водорода протекает согласно правилу Зайцева: (при реакциях дегидрогенизации и дегидрогалогенирования) водород отщепляется от наименее гидрированного атома углерода.

- II. Дегидрогалогенирование. При превращении галоидного алкила в олефин, образуется наиболее алкилированный из двух возможных этиленов. Данная реакция протекает с высокой регио- и стереоселективностью. Во избежание побочных (конкурирующих) реакций, гидрогалогенирование проводят в присутствии твердо измельченной щелочи и при высокой температуре. При этом образуются как структурные, так и пространственные изомеры.

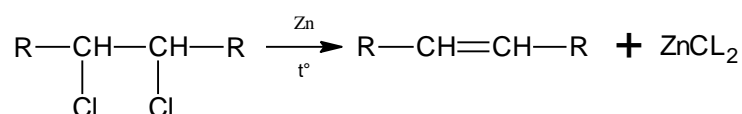


Одним из факторов объясняющих правило Зайцева – устойчивость изомерных алканов.

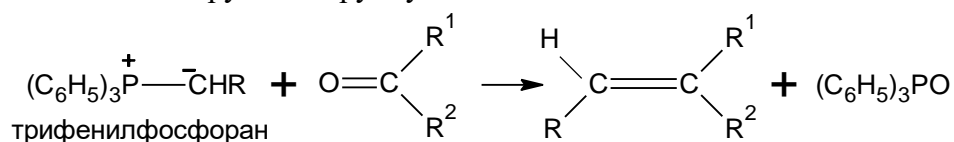
- III. Дегалогенирование вициальных дигалогенов.



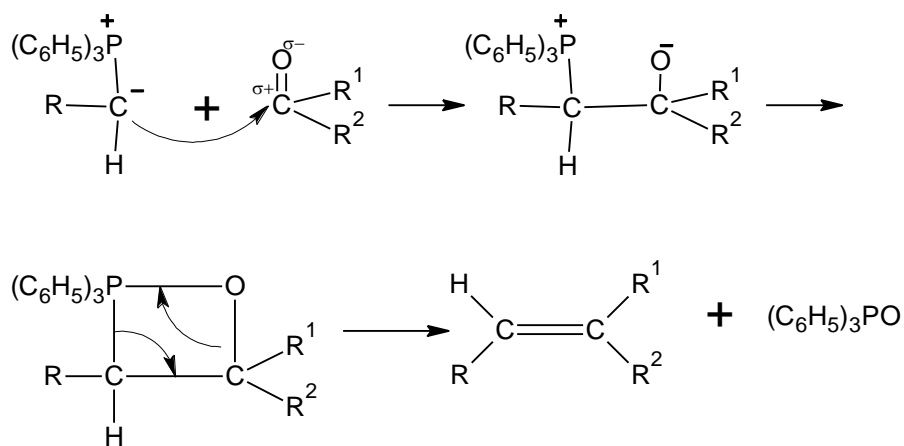
Реакцию проводят в присутствии цинковой пыли и температуре.



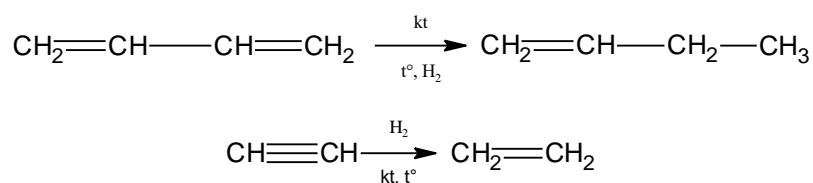
- IV. Реакция Виттига. Разработал реакцию в качестве общего метода превращения карбонильной C=O группы в группу C=C.



Механизм:



V. Гидрирование ацетиленовых и диеновых соединений (катализаторы; температура).

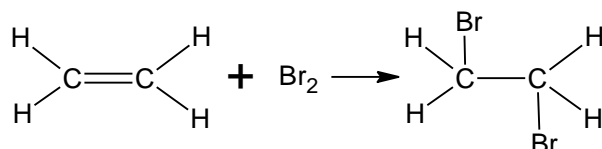


Химические свойства.

I.

1. π -связь менее прочная ($E_{\text{св.}}=63\text{ккал/моль}$), чем σ -связи ($E_{\text{св.}}=85\text{ккал/моль}$).
2. Структурные особенности. π -связь более доступна, чем σ -связь. Следовательно при взаимодействии алкенов происходит столкновение с π -электронами, следовательно ее можно рассматривать как донор электронов. Следовательно, возможно столкновение с электрон-дефицитными частицами.
3. После атаки электрон-дефицитной частицей (электрофилом) и разрыва π -связи углеродный атом переходит из sp^2 в sp^3 -гибридизированное состояние.

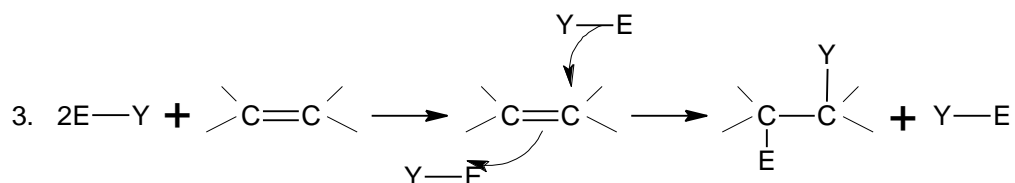
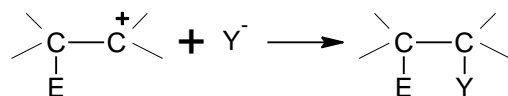
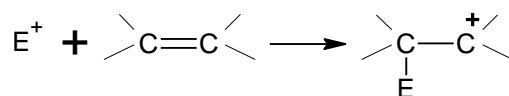
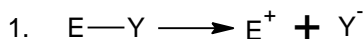
Таким образом, для алкенов характерны реакции присоединения с разрывом π -связи (электрофильное присоединение).



Скорость такого присоединения определяется характером присоединяющейся молекулы и характером заместителей.

- II. Олефинам так же присущи реакции замещения. Наиболее легко замещается α -водород у α -углеродного атома по отношению к двойной связи благодаря σ - π сопряжению. Орбитали C-H связей в α -положении в некоторой степени перекрываются с гибридными орбиталями π -связей. При разрыве таких C-H связей образуется радикал, стабилизированный сопряжением.

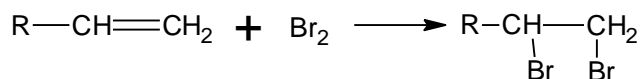
Для полярного присоединения можно написать несколько механизмов.



1. Галогенирование.

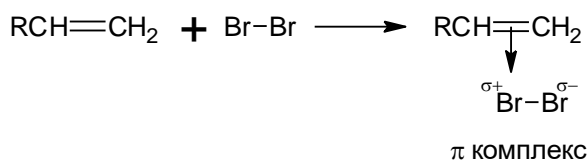
Хлорирование и бромирование алкенов является одним из наиболее общих органических реакций. Имеются два принципиальных вопроса, на которые нужно ответить при описании их механизмов.

1. Существует ли дискретный положительно заряженный интермедиат или же присоединение происходит синхронно?
2. Если существует дискретный положительно заряженный интермедиат, то является ли он карбониевым ионом или циклическим галогениловым ионом?

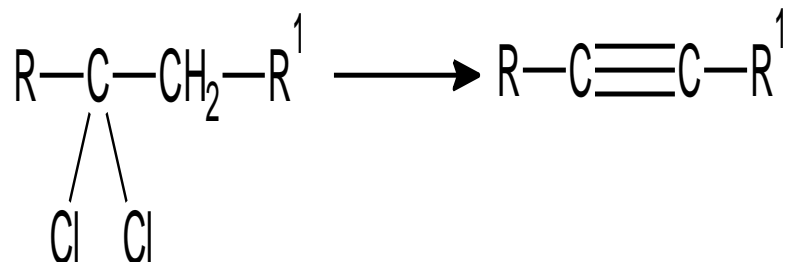


Механизм можно разделить на три стадии:

Стадия 1:



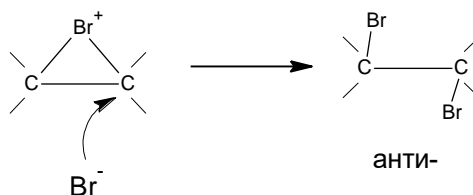
Стадия 2:



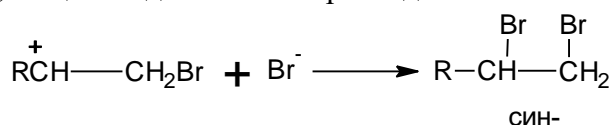
Стадия 3:

Для алкенов не несущих заместителей, способных стабилизировать

карбониевый ион, при присоединении Br^+ образуется ион бромония, таким образом, легко объяснить анти направление реакции. Нуклеофильное раскрытие бромид иона должно происходить с противоположной стороны по атому углерода, с разрывом одной из связей $\text{C}-\text{Br}$, что ведет к анти присоединению (несопряженных систем).



В несимметричных системах, содержится заместитель, стабилизирующий карбониевый ион, чаще ожидается син- присоединение.



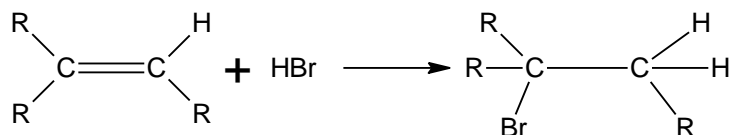
С другой стороны можно ожидать, что открытый карбониевый ион в котором возможно свободное вращение, дает продукты син- и анти-присоединения. Если основной интермедиат – ионная пара, которая реагирует быстрее, чем происходит вращение вокруг связи $\text{C}-\text{C}$, то преимущественно должно быть син-присоединение.

Аналогично можно объяснить стереохимию хлорирования. Хлор как можно ожидать, менее склонен к образованию мостика, чем бром. При бромировании преобладает анти присоединение, в случае хлорирования предпочтительно син-присоединение. Однако в случае несопряженных алкенов для обоих галогенов обычно стереоспецифическое анти-присоединение.

Поскольку реакция включает электрофильную атаку на олефин, заместители которые увеличивают электронную плотность ускоряют реакцию, тогда как электроноакцепторные заместители дают противоположный эффект.

2. Присоединение галогеноводорода.

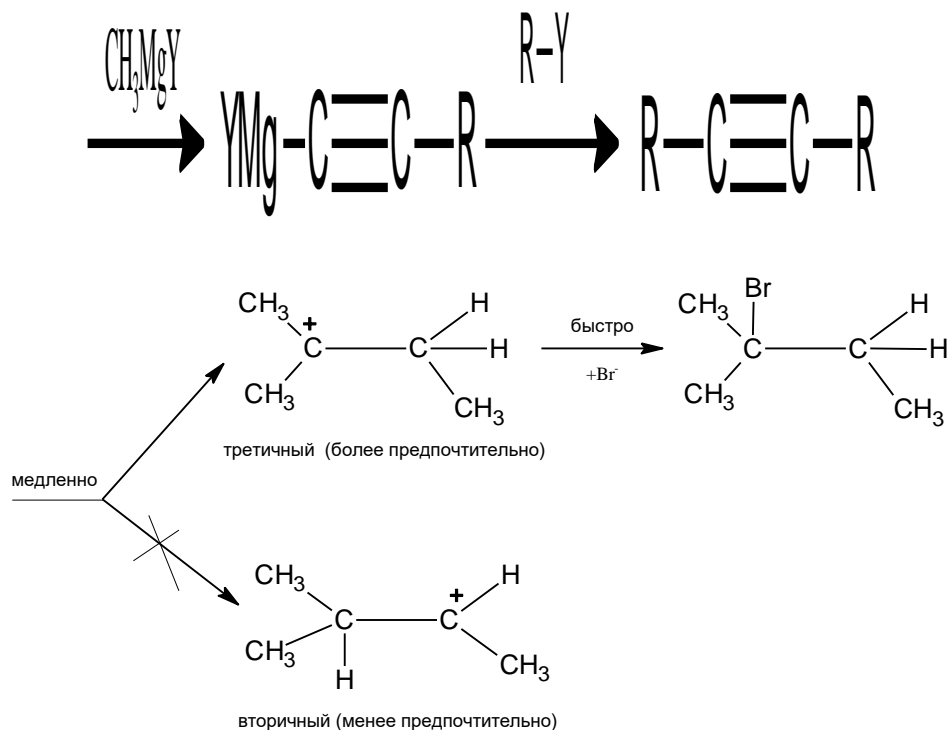
Одним из первых установленных аспектов механизма - региоселективность этих реакций, т.е. направленное присоединение. Реакцию считают региоселективной, если несимметричный олефин дает преимущественно один из двух возможных продуктов присоединения: термин региоспецифичность используется, если образуется исключительно один из возможных продуктов.



В случае присоединения галогеноводорода было найдено, что атом галогена присоединяется к наиболее замещенному атому углерода. Эта закономерность известна как правило Марковникова. Наиболее широко распространенная формулировка:

При действии галогенводорода на несимметричные алкены, атом водорода от галоида присоединяется к наиболее гидрогенизированному атому углерода в алкене.

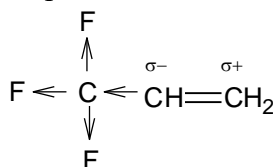
Проанализируем механизм.



Протон должен присоединиться к наименее замещенному атому углерода, поскольку такой порядок присоединения дает более стабильный промежуточный карбониевый ион.

третичный > вторичный > первичный

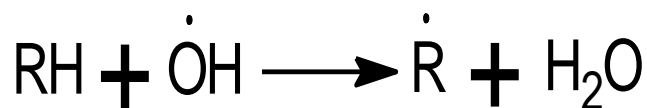
При более детальном исследовании, можно обнаружить карбониевый ион, образуется не во всех случаях. Тем не менее, несимметричный алкен будет реагировать по правилу Марковникова, так как возникающий частичный положительный радикал будет локализован в первую очередь на атоме углерода, способном компенсировать дефицит электронов, т.е. наиболее замещенном. В случае электроноакцепторных заместителей наблюдается обратный эффект (дефицит электронов не компенсируется).



реакция идет против правила Марковникова.

Стереохимически присоединение галогенводорода к несопряженным алкенам протекает преимущественно как анти-присоединение.

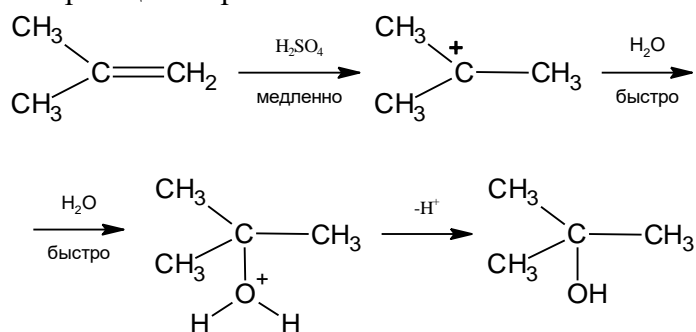
Анти присоединение может быть объяснено механизмом, в котором алкен взаимодействует одновременно с молекулой галогенводорода, являющейся донором протона, и источником галогенид иона - на второй молекуле.



(циклопентен; цис-, транс-бутен-2, гексен-3)

3. Гидратация алкенов.

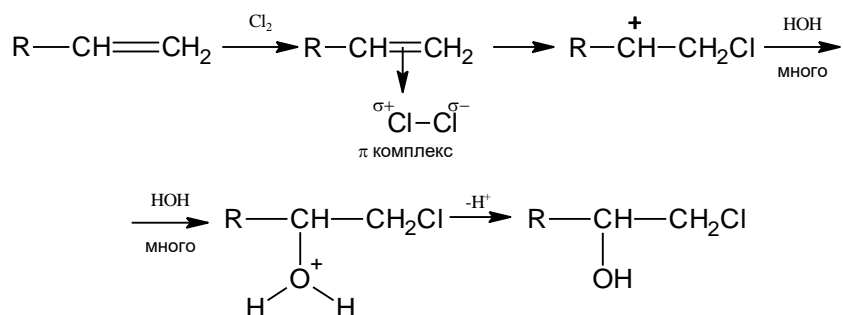
С точки зрения простейшего подхода к механизму этой реакции, ее можно рассматривать как реакцию карбониевого иона.



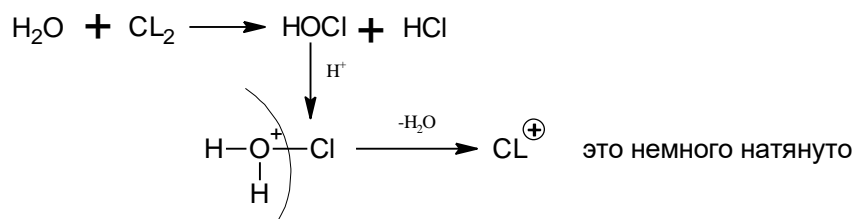
Захват карбониевого иона водой протекает значительно быстрее.

Протонирование является медленной стадией – определяющей скорость реакции (лимитирующей скорость процесса).

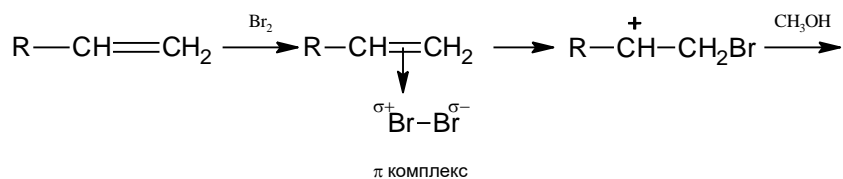
4. Сопряженное присоединение галоида и воды.

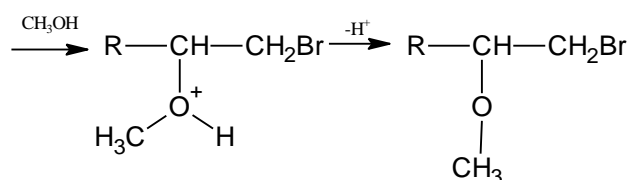


На первый взгляд как будто присоединилась хлорноватистая кислота по правилу Марковникова.

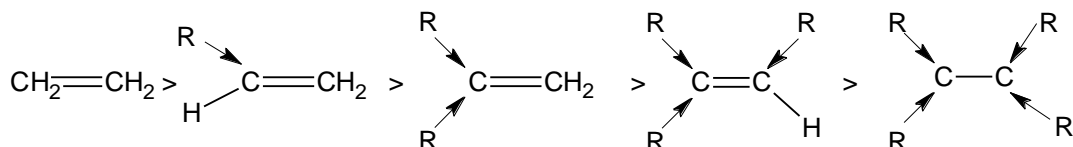


Из этого механизма невозможно объяснить сопряженное присоединение брома и метилового спирта.



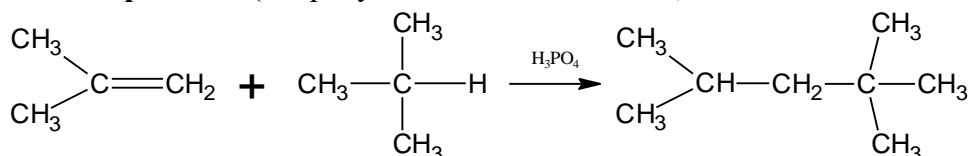


Таким образом, при наличии электронодонорных заместителей (в первую очередь алкильных групп для простых алкенов) скорость электрофильного присоединения возрастает в следующем порядке.

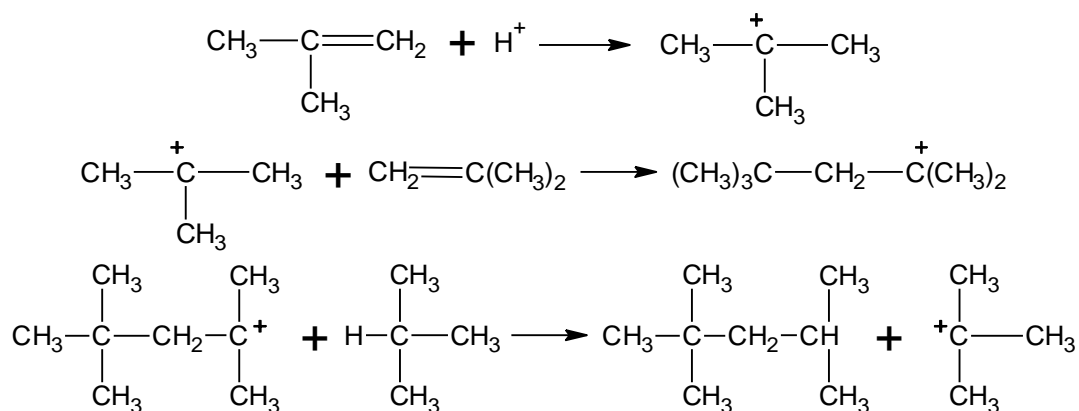


С увеличением числа электронодонорных групп увеличивается стабилизация карбокатионов.

5. Алкилирование (в присутствии H_2SO_4 и H_3PO_4).

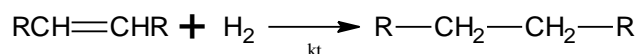


Механизм:



6. Присоединение водорода.

Наиболее широко используемым методом присоединения является каталитическое гидрирование. За исключением пространственно затрудненных олефинов эта реакция обычно протекает быстро с хорошим выходом.



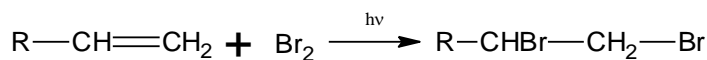
В качестве катализатора используются – измельченные металлы (Pt, Pd, Ni, Cu).

Радикальное присоединение.

Ранее мы исследовали реакции присоединения галогенов и галогенводородов у которых наблюдали гетеролитический разрыв связей. При условиях способствующих

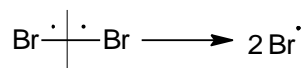
гомолитическому разрыву (повышенная температура, облучение, перекиси) присоединение протекает по радикальному механизму.

1. Галогенирование по радикальному механизму протекает по следующей схеме.

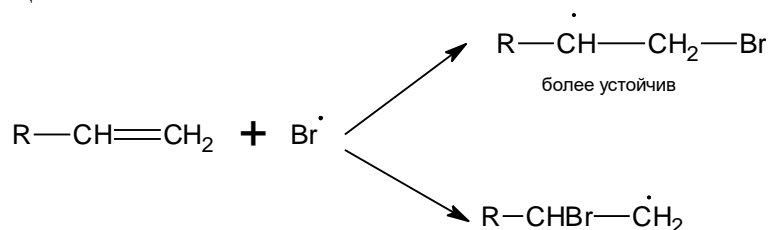


Механизм:

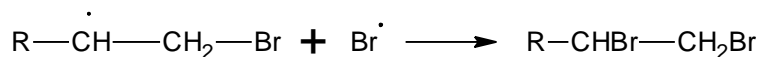
- I. Стадия – инициирование:



- II. Развитие цепи:



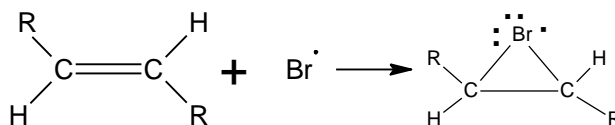
- III. Обрыв цепи:



При присоединении второго брома для многих алкенов предпочтительно анти-присоединение, т.е. чаще образуются транс-изомеры.

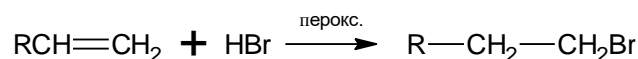
Данное скорее можно было бы ожидать, если бы образующийся sp^2 -углеродный атом был бы способен к быстрому вращению относительно оставшейся части молекулы.

Стереоспецифичность реакции галогенирования, а в дальнейшем гидрогалогенирования можно объяснить с помощью мостиковой структуры, аналогично рассмотренной при обсуждении ионного бромирования олефинов.



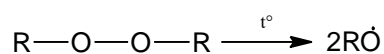
2. Присоединение галогеноводородов.

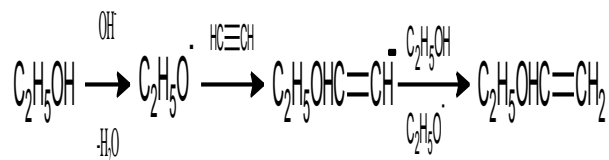
Присоединение бромистого водорода к олефинам в присутствии инициатора (пероксида) протекает против правила Марковникова.



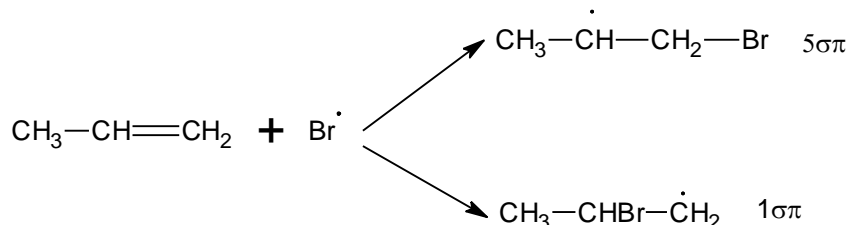
Хараш открывший «перекисный эффект»; показал, что он имеет место в случае присоединения HBr к этиленовым, ацетиленовым углеводородам и диолефинам. Причина такого присоединения в том, что эта реакция из ионной превращается в гомолитическую, радикальную.

- I. Стадия:

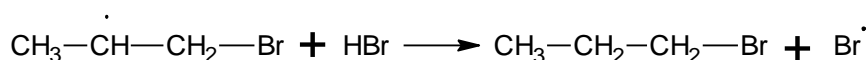




II. Стадия:



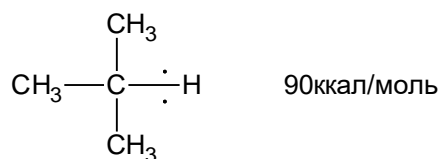
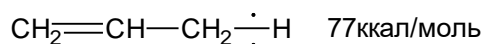
III. Стадия:



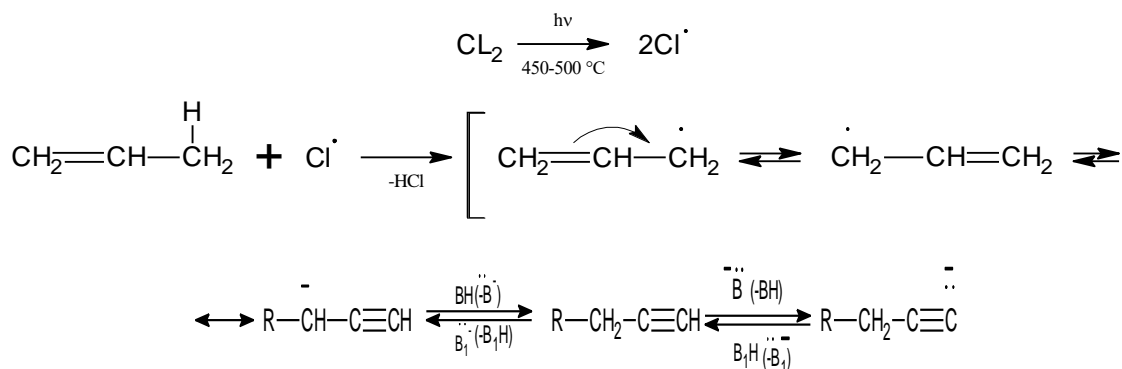
Казалось бы, согласно термодинамическим данным во второй стадии должен был бы присоединяться H^\bullet , так как при этом выделилось бы 98 ккал/моль, тогда как при присоединении Br^\bullet – только 68 ккал/моль. Однако кроме термодинамических факторов следует учитывать фактор быстроты. Br^\bullet более быстрый электрофил и он реагирует с олефином на 2-3 порядка быстрее чем H^\bullet . Исследована стереохимия присоединения бромистого водорода к циклическим и ациклическим олефинам. Предпочтительным оказывается анти-присоединение. Причина которого изложена выше.

Радикальное (аллильное) замещение.

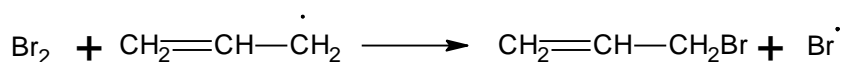
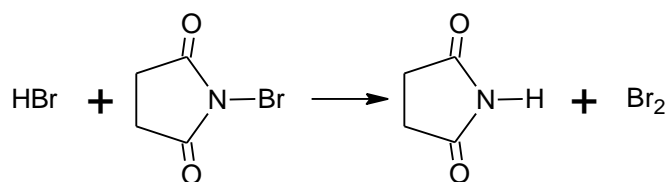
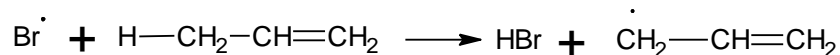
Двойная связь делает более лабильными 2-СН связи:



Механизм:



Помимо галогенов галогенирование органической молекулы можно проводить другими реагентами. Для бромирования аллильного положения применяют N-бромсукцинимид. При исследовании механизма реакции установлено, что в этих условиях активным галогенирующим агентом является молекулярный бром. В ходе реакции концентрация галогенирующего агента, образующегося из N-бромсукцинимида и бромистого водорода, сохраняется низкой: это важно для успешного протекания процесса аллильного галогенирования. То, что не происходит присоединения брома по двойной связи, является результатом обратимости присоединения атома брома. В отсутствие значительной концентрации брома, необходимой для завершения присоединения, основной реакцией становится аллильное галогенирование.



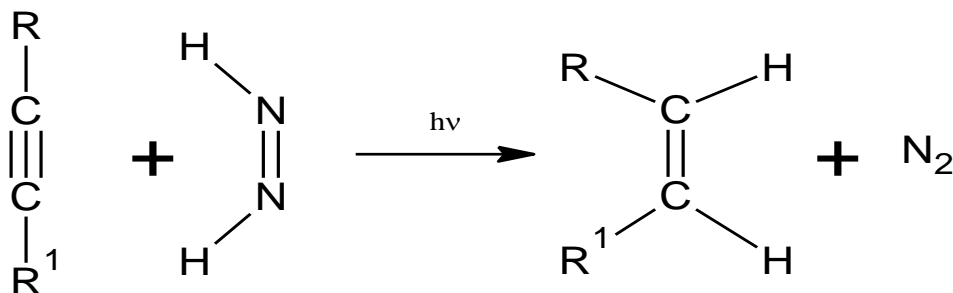
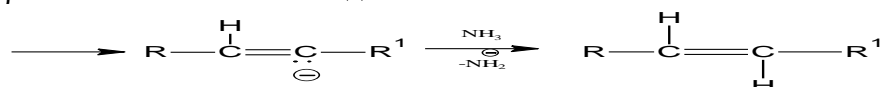
Такие реакции можно объяснить легкостью образования радикалов. Причина легкости делокализации неспаренного электрона в аллильном радикале обусловлено наличием кратной связи.

Окисление алкенов.

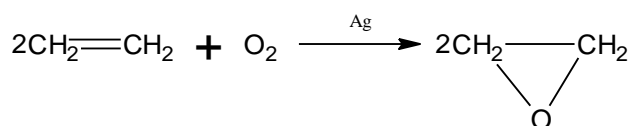
Направление окисления определяется условием и выбором окислителя. Возможны два направления:

- а) окисление с сохранением основного структурного скелета
- б) окисление с разрывом C=C связи

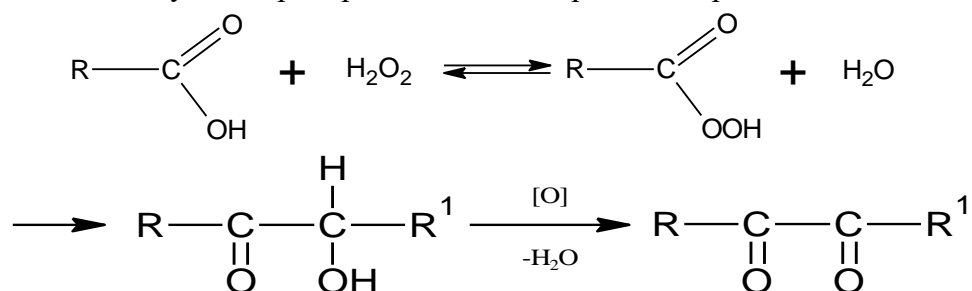
1. Олефины с кислородом воздуха без катализатора образуют гидроперекиси, далее распадающиеся с образованием спиртов и карбонильных соединений. Воздействие кислорода подвергается наиболее подвижный водородный атом с разрывом β-связи по отношению к двойной.



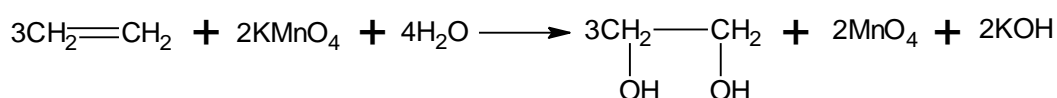
2. Кислородом воздуха в присутствии катализатора олефины окисляются до органических окисей.



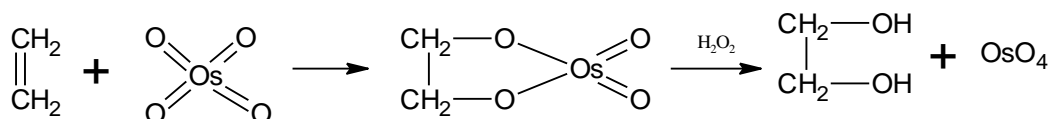
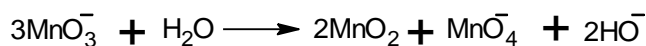
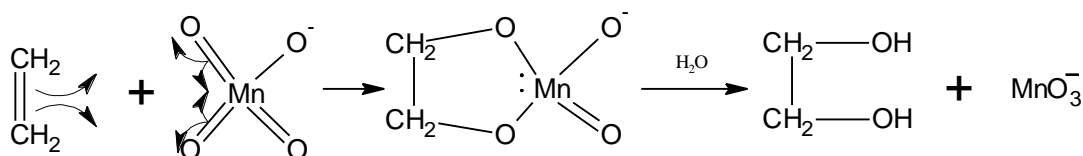
3. Аналогично действуют гидроперекиси ацилов – реакция Прилежаева.



4. Разбавленный раствор перманганата калия (реакция Вагнера) или пероксид водорода в присутствии катализатора (Cr_2O_3 , OsO_4 т.д.) с олефинами образуют гликоли. По месту двойной связи присоединения второго гидроксила.

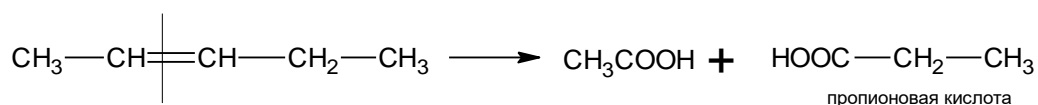
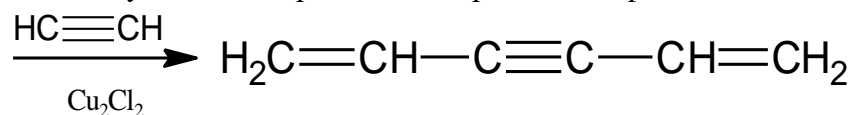


Механизм:



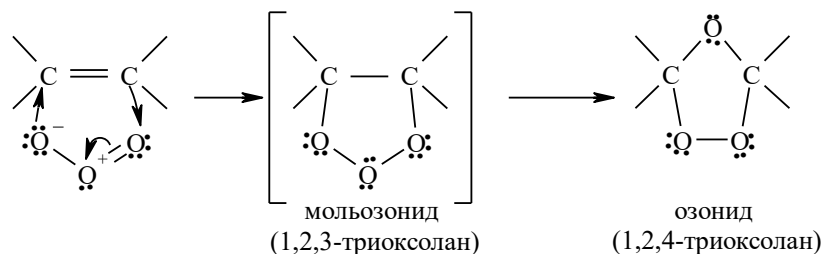
5. При действии концентрированных растворов окислителей (перманганат калия, хромовая кислота, азотная кислота) молекула олефина разрывается по месту двойной связи, образуя кетоны или кислоты.

Эта реакция используется для определения строения олефинов.

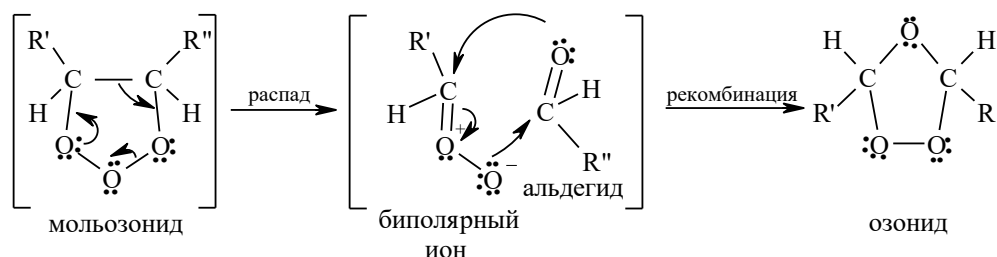


6. Для определения строения олефинов в качестве специфического окислителя используется озон. Механизм этой своеобразной и сложной реакции установлен главным образом благодаря работам Р. Криге в 1950 – 1956 гг. Первым продуктом

1,3-диполярного циклоприсоединения к двойной связи является так называемый мольозонид (1,2,3-триоксолан). Этот аддукт нестабилен и далее разлагается с раскрытием цикла и образованием в качестве конечного продукта нормального озонида (1,2,4-триоксолана):

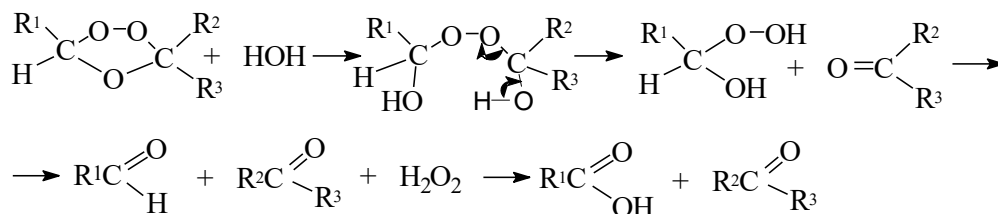


В настоящее время общепризнано, что превращение мольозонида в обычный озонид происходит по механизму расщепления – рекомбинации. Мольозонид претерпевает самопроизвольное раскрытие 1,2,3-триоксоланового цикла с образованием карбонильного соединения и биполярного иона (карбонилоксида), которые далее реагируют между собой также по схеме 1,3-диполярного циклоприсоединения (см. в гл. 25):

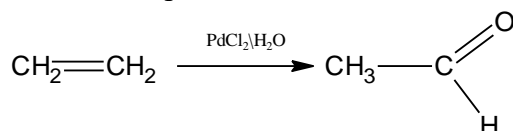


Приведенная схема перегруппировки мольозонида в нормальный озонид подтверждается тем, что если до полного образования озонида в реакционной смеси присутствует в качестве «перехватчика» биполярного иона другое карбонильное соединение, то образуются так называемые «смешанные озониды».

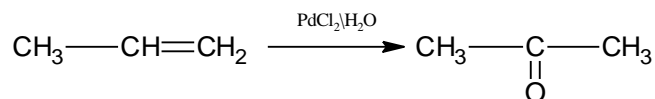
При гидролизе озониды расщепляются на карбонильные соединения и перекись водорода. Перекись водорода окисляет альдегиды до карбоновых кислот – это так называемое *окислительное разложение озонидов*:



7. Окисление в присутствии солей палладия происходит без расщепления молекулы алкена с образованием ацетальдегида.

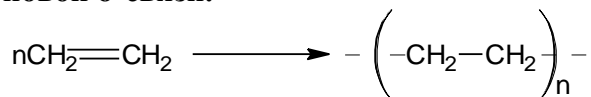


Окисление гомологов протекает по менее гидрированному атому углерода.



Полимеризация.

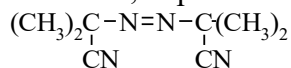
Процесс полимеризации состоит из последовательного присоединения алкенов (или же других мономерных единиц) друг к другу за счет разрыва π -связи и образования новой σ -связи.



Молекулы, вступающие, в реакцию полимеризации называются мономерами, образующие высокомолекулярные соединения – полимеры. Полимер, состоящий из одного типа мономеров – гомополимер, из различных мономеров – гетерополимер или же сополимер. Если в процессе полимер образует низкомолекулярные соединения – называются олигомерами, а процесс олигомеризацией (число мономеров – n).

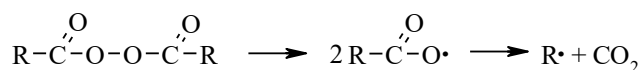
РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АЛКЕНОВ

Большую часть полимерных материалов получают свободнорадикальной полимеризацией самых разнообразных мономеров. Как и другие свободнорадикальные реакции, полимеризация включает стадии инициирования, развития (роста) и обрыва или переноса цепи. Инициатором свободнорадикальной полимеризации служат перекиси ацилов (перекись бензоила, перекись ацетила), азо-бис-(изо-бутиронитрил)

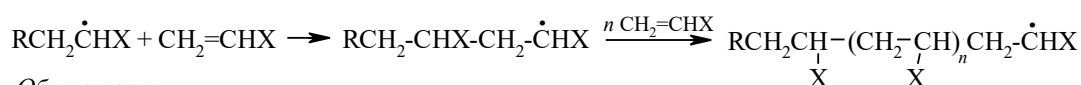
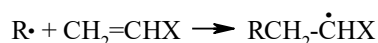


и другие соединения, способные распадаться на радикалы в мягких условиях.

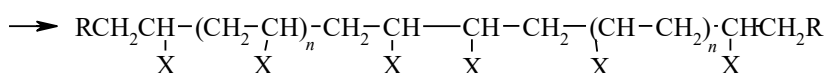
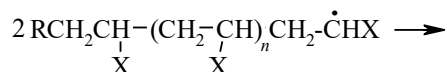
Инициирование цепи:



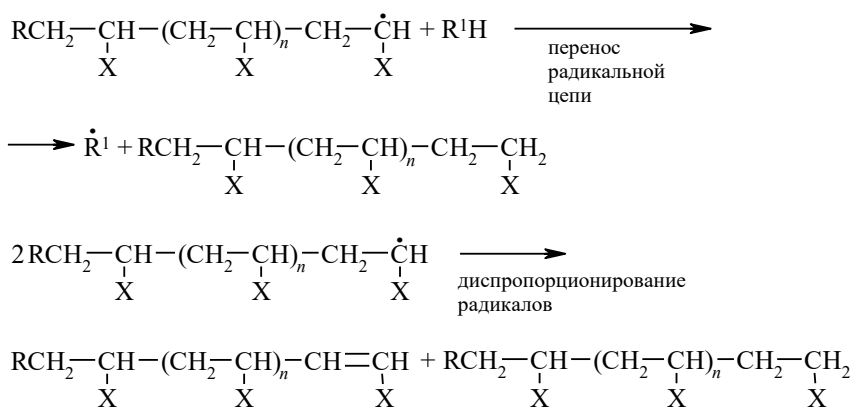
Рост цепи:



Обрыв цепи:



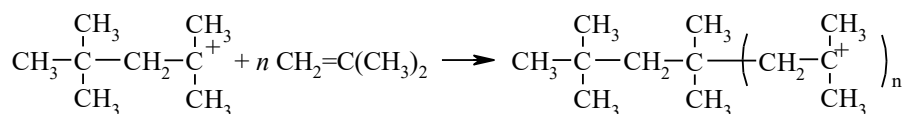
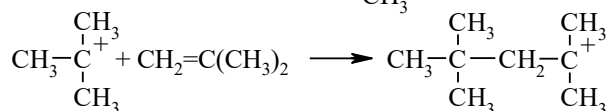
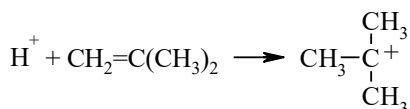
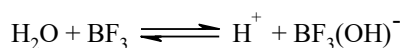
Как и для других радикальных процессов, обрыв радикальной цепи возможен не только за счет приведенной выше рекомбинации радикалов, но также и в результате реакций переноса цепи и диспропорционирования :



ИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АЛКЕНОВ

Многие алкены полимеризуются в присутствии сильных кислот. В этом случае рост цепи обусловлен присоединением алкенов к карбокатиону, образующемуся в результате электрофильного присоединения инициатора по двойной связи. Такой тип полимеризации носит название *катионной полимеризации*. По катионному механизму полимеризуются такие алкены, из которых образуются сравнительно устойчивые карбокатионы. К ним следует отнести изобутилен, виниловые эфиры $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OR}$, 3-метилбутен-1 и некоторые производные стирола. Катализатором катионной полимеризации служат кислоты Льюиса: BF_3 , AlCl_3 , AlBr_3 и другие в присутствии очень малых количеств воды. В качестве иллюстрации приведем катионную полимеризацию изобутилена, катализируемую трехфтористым бором:

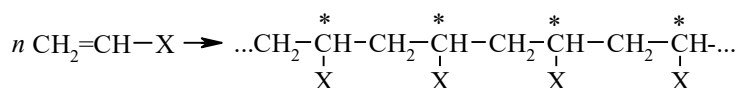
Иницирование:



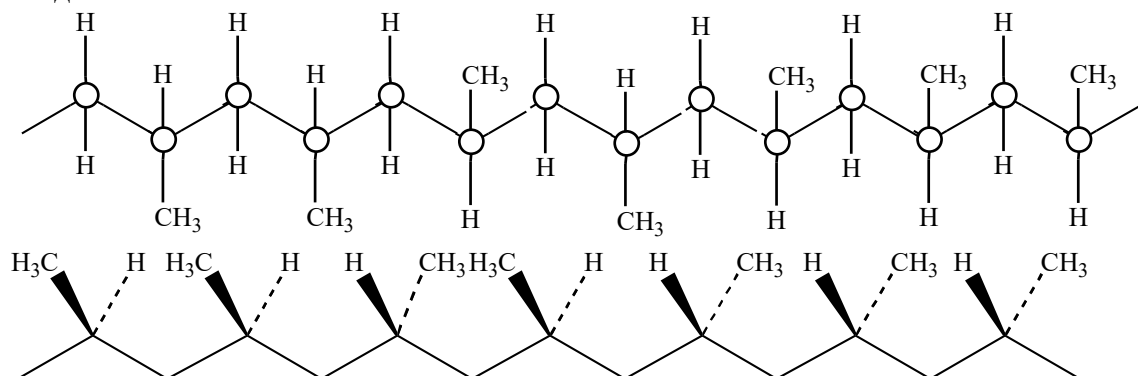
Обрыв цепи происходит в результате потери протона или отрыва гидрид-иона от другой молекулы субстрата (перенос цепи). Алкены, содержащие электроноакцепторные заместители, а также эпоксины, полимеризуются в присутствии очень сильных оснований – металлоорганических соединений щелочных металлов. По своему механизму анионная полимеризация отличается от катионной тем, что рост цепи осуществляется с участием карбанионов.

КООРДИНАЦИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АЛКЕНОВ

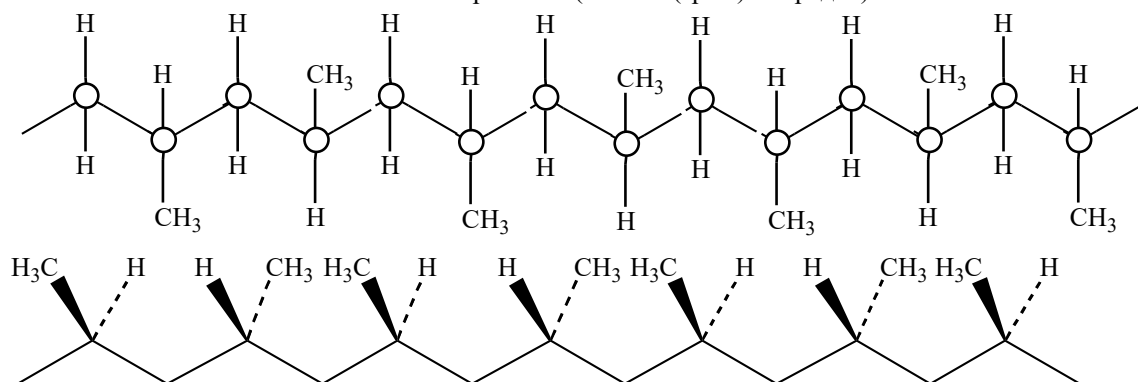
Полимеризация пропилена и других алкенов общей формулы $\text{CH}_2=\text{CHX}$ ($\text{X}=\text{R}$; Cl ; CN ; COOR и др.) по типу «голова к хвосту» приводит к образованию полимера, в котором каждый четный атом углерода главной цепи оказывается хиральным:



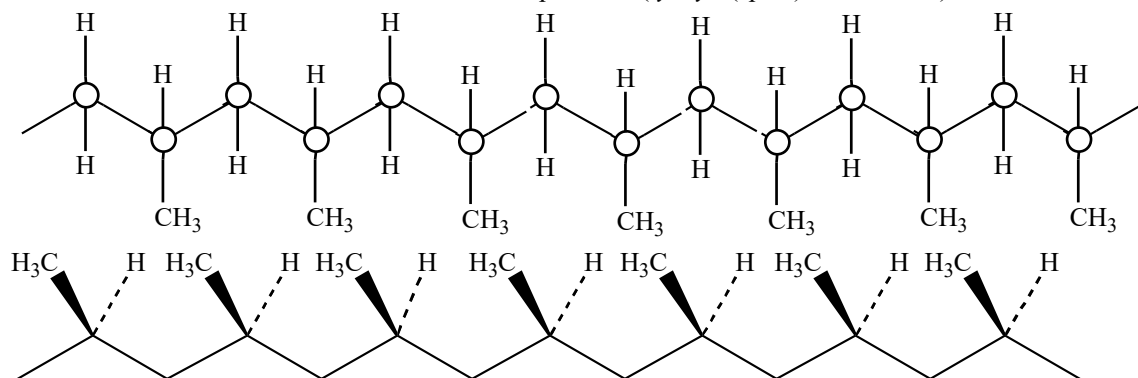
Согласно принятой терминологии это означает, что в исходном алкене атом углерода, связанный с группой X, является прохиральным. В конечном полимере возможны три различных варианта расположения заместителей X и атомов водорода относительно главной цепи, которые называются атактическим, синдиотактическим и изотактическим.



Атактический полипропилен (*taktikas* (греч.) - порядок)



Синдиотактический полипропилен (*syndyo* (греч.) -оба вместе)



Изотактический полипропилен (*iso* (греч.) - порядок)

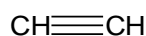
В атактическом полимере группы X расположены совершенно хаотично, столь же хаотично чередуется *R*- и *S*-конфигурация хиральных центров в полимере. Радикальная и катионная полимеризация алкенов $\text{CH}_2=\text{CHX}$ приводит к образованию атактических полимеров. Атактические полимеры аморфны и имеют сравнительно низкую температуру размягчения. В синдиотактическом полимере расположение заместителя X (например, X = CH₃) строго упорядочено чередуется по обеим сторонам полимерной цепи. Это означает, что в синдиотактических полимерах конфигурация хиральных атомов углерода также регулярно изменяется вдоль цепи: *R, S, R, S, E, S, R, S* и т.д. Третье возможное расположение заместителей при хиральных центрах полимера

достигается в изотактических полимерах, которые имеют одинаковую конфигурацию всех хиральных атомов углерода. В изотактических полимерах заместители X расположены по одну сторону полимерной цепи. Синдио- и изотактические полимеры были неизвестны до 1953 г., когда К. Циглер в ФРГ и Дж. Натта в Италии независимо друг от друга открыли способ стереорегулярной полимеризации алкенов и их производных. Такая полимеризация оказалась возможной только в присутствии катализаторов, состоящих из солей переходных металлов и металлоорганического соединения, играющего роль восстановителя. Наиболее известным катализатором стереорегулярной полимеризации является катализатор Циглера-Натта, который получают при взаимодействии триалкилалюминия (R_3Al) с четыреххлористым титаном $TiCl_4$. Катализатор Циглера-Натта обычно используют в виде суспензии в инертном растворителе. Полагают, что растущая полимерная цепь координируется с электронодефицитными центрами на поверхности катализатора, но точный механизм катализа до сих пор не установлен. Стереорегулярная полимеризация на комплексных катализаторах получила название *координационной полимеризации*. Изотактический полипропилен, полученный при полимеризации пропилена на катализаторе Циглера-Натта, размягчается при температуре выше $175^\circ C$, в то время как атактический полипропилен замерзает при $-30^\circ C$. Полиэтилен, полученный с помощью координационной полимеризации, называется полиэтиленом высокой плотности; он имеет кристаллическую структуру. Все стереорегулярные полимеры характеризуются более упорядоченной кристаллической структурой по сравнению с их атактическими аналогами. За открытие координационной стереорегулярной полимеризации К. Циглер и Дж. Натта были удостоены в 1963 г. Нобелевской премии по химии.

Алкины.

Непредельные углеводороды, содержащие тройную связь между двумя атомами углерода называются алкинами и имеют общую формулу C_nH_{2n-2} .

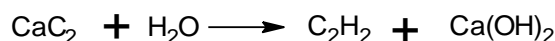
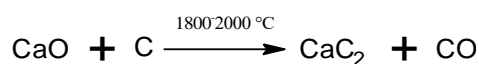
Первый член гомологического ряда ацетилен:



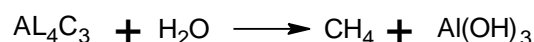
Номенклатура данного типа соединения рассмотрена в предыдущей лекции. (Структурный анализ).

Получение.

1. Наиболее распространенный и имеющий практическое значение способ получения ацетилена – реакции карбида кальция с водой.

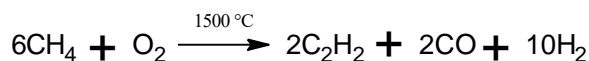


Реакцией с карбидом алюминия невозможно,

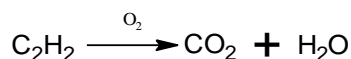


а при реакции с карбидом магния – образуется частично.

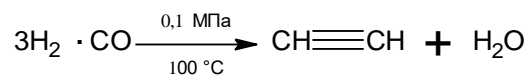
2. Ацетилен также получают при частичном окислении метана при высоких температурах:



Процесс выгоден тем, что теплота, выделяемая при образовании ацетилена и часть водорода, затрачивается на поддержание температурного режима. Ацетилен не стабилен из-за своего высокого значения теплоты образования.



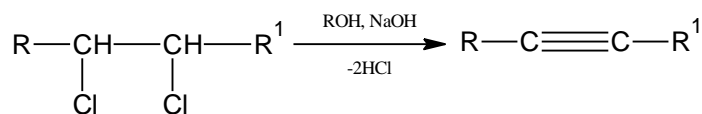
3. В последние годы в промышленности используется другой метод из CO и H_2 в присутствии соединений графита ($C_9 \cdot FeCl_3$, $KC_{10}H_8$).

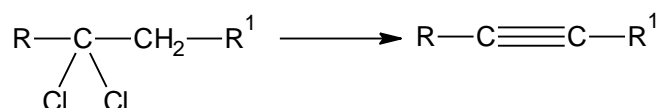


Реакция протекает при более мягких условиях.

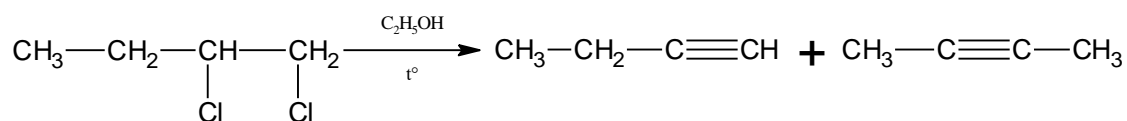
Лабораторные методы сводятся к получению либо алкилированием ацетилена, либо отщеплением галогеноводорода, галогенов от полигалогенпроизводных.

4. Дегидрогалогенирование дигалоген алканов, как вицинальных, так и геминальных:



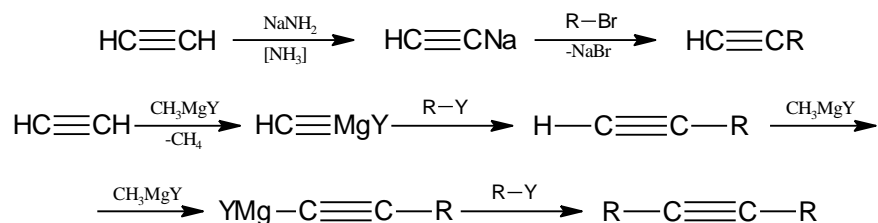


Часто при дегидрогалогенировании наблюдается процесс миграции тройной связи из конечного положения во внутреннее положение.

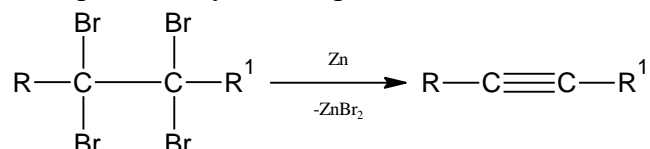


Но если проводить реакцию в присутствии амида натрия, то получаются алкины с фиксированным положением тройной связи.

5. Гомологи. Алкилирование ацетилена осуществляют, превращая ацетилен в металлоорганическое соединение.



6. Дегалогенирование тетрагалогенуглеводородов.

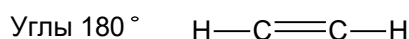
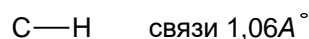
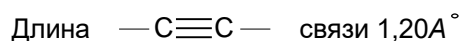


Физические свойства. Химические свойства.

Для алкинов практически наблюдаются те же закономерности что и для алкенов. Положение тройной связи в цепи еще больше влияет на температуру кипения. Бутин-1 кипит при 8,5°C, а бутин-2 – при 27°C, тогда как бутан, и бутилен при обычных условиях – газообразные вещества.

Ацетиленовые углеводороды имеют в инфракрасном спектре характерные полосы поглощения валентных колебаний тройной связи при 2100-2300см⁻¹. В ЯМР-спектрах протоны группировки C≡C-H дают сигнал в более сильном поле, чем протоны у двойной связи.

Ранее мы уже изучали строение алкинов. Они имеют линейную структуру.



Для алкинов характерно *sp*-гибризованное состояние углерода при тройной связи.

Согласно электронной структуре уменьшение длины связи объясняется повышенным *S*-характером атомных орбиталей (50%-50%). *sp*-гибризованный атом

углерода значительно электроотрицателен, чем углердные атомы sp^3 - , sp^2 - гибризованных состояний.

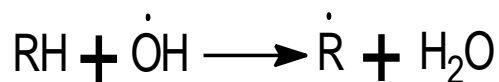
$$\text{Для } sp^3\text{-(C)}=2,5$$

$$sp^2\text{-(C)}=2,8$$

$$sp\text{-(C)}=3,1$$

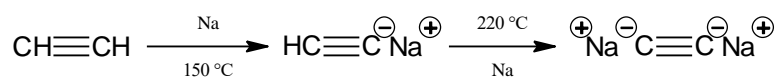
Следовательно:

1. Гомологи ацетилену с концевой тройной связью имеют отличный от нуля дипольный момент.



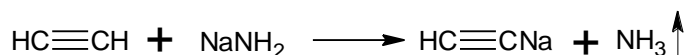
Алкины, содержащие концевую тройную связь, отщепляют атом водорода с образованием солей – ацетиленидов.

При пропускании ацетилену на MeNa при температуре 150°C образуется натрийацетиленид.



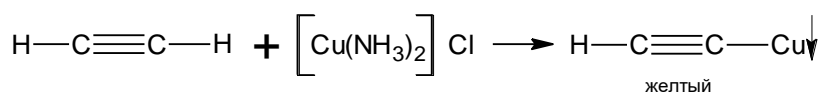
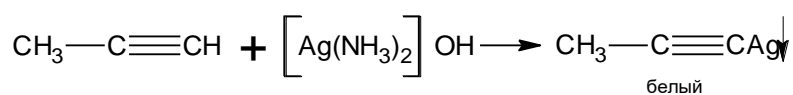
При повышении температуры образуется динатрийацетиленид.

При низких температурах взаимодействуя с амидом натрия, также образуется сам натрийацетиленид.



Ранее в способах получения реакция Иоиича – реакция взаимодействия с металлоорганическими соединениями.

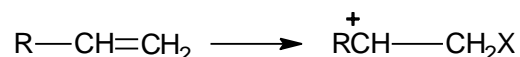
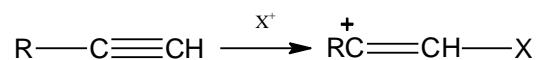
Реакции с аммиаком серебра и меди являются качественными реакциями на определение тройной связи в углеводородах. При этом образуются соли выпадающие в осадок. В случае с серебром белый осадок, в случае с медью желтый.



2. Электронная пара C–H σ -связей при C \equiv C связи смещена в сторону углерода, что позволяет более легко отщепить водород. Следовательно, этим и объясняется тот факт, что алкины больше проявляют кислотные свойства, чем алкены и алканы. Ацетилен на 18 порядков более сильная кислота, чем этилен, и на 6 порядков более слабая кислота, чем вода.

Ранее при обсуждении алкенов, мы уже говорили что электронную пару образующую π -связь можно рассматривать как донор электронов. Наличие второй пары электронов следовательно второй π -связи теоретически может привести на мысль, что алкины более интенсивно вступают в реакцию электрофильного присоединения.

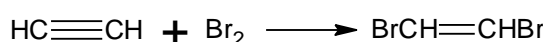
Да. Алкины вступают в реакцию электрофильного присоединения, но они менее реакционноспособны. Основное различие реакционной способности обусловлено значительно более высокой энергией винильного катиона, промежуточно образующиеся при электрофильной атаке алкина, по сравнению с энергией аллильного карбениевого иона, образующегося в алкене.



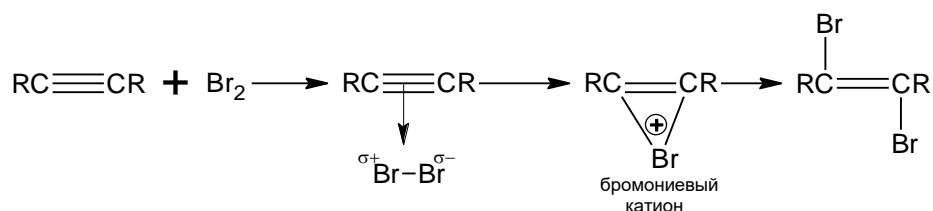
Это различие энергий составляет приблизительно 10 ккал/моль и зависит от природы электрофила X^+ и изучаемой системы.

а. Галогенирование.

Галогенирование алкинов протекает медленнее, чем галогенирование алкенов. Но механизм идентичен.



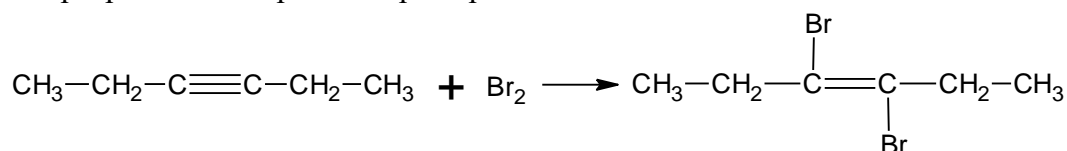
Механизм:



Присоединение нуклеофильной частицы протекает в антинаправлении, следовательно:

1. Интермедиат – бромониевый ион.
2. Образуется трансизомер.

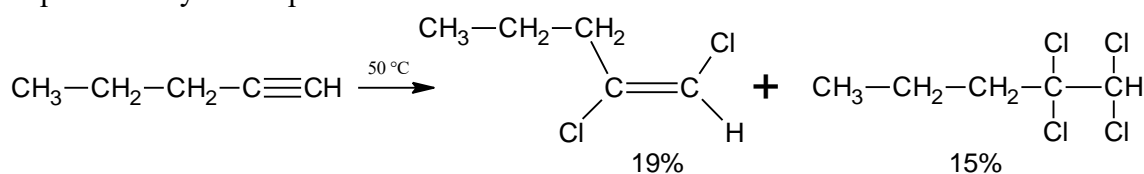
При реакции с эквимольным количеством брома гексин-3 с высоким выходом превращается в транс-дибромпроизводное.



Однако механизм этих реакций изучен пока еще не так подробно, как для алкенов.

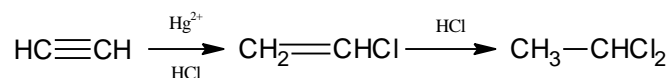
Присоединение хлора к алкинам в отсутствии света проходит медленно. Например, бутин-1 в 100 раз менее реакционноспособен, чем бутен-1.

Хлорирование пентина-1 в газовой фазе при высокой температуре с использованием большого избытка хлора приводит как к транс-дихлоралкену, так и насыщенному тетрахлорпроизводному, образующемуся при присоединении второй молекулы хлора.

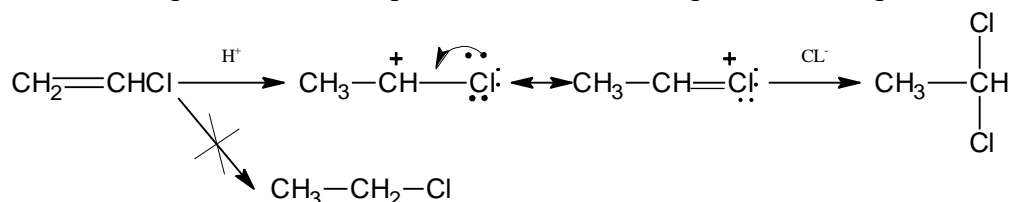


б. Гидрогалогенирование.

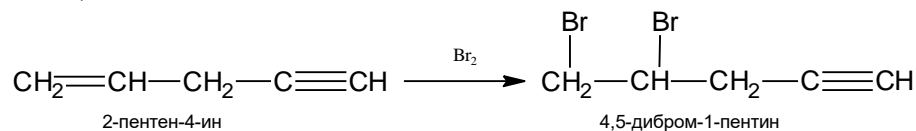
В отличие от алкенов присоединение HHal в алкинах протекает в присутствии катализаторов (соли Hg²⁺). Присоединение протекает по правилу Марковникова:



Образующийся в первой стадии винилхлорид, во второй стадии без катализатора превращается в этилиденхлорид. Следовательно, образующийся во второй стадии карбокатион более резонансно стабилизирован, чем первый.

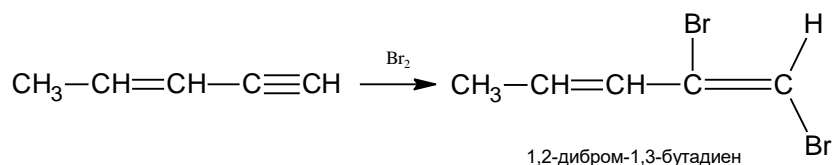


Для того чтобы сравнить электрофильное присоединение при двойной и тройной связи, возьмем соединение содержащее и двойную и тройную связь (изолированно).



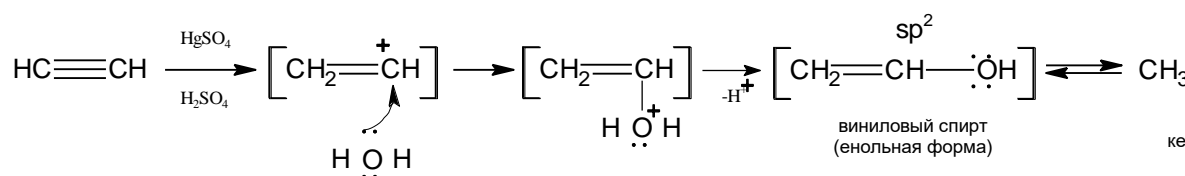
Реакция пойдет по двойной связи.

В случае сопряженных систем с двойной и тройной связью, реакция идет по тройной связи.



в. Гидратация (реакция Кучерова).

Гидратация алкинов протекает в H₂SO₄ и солей Hg²⁺:



Виниловый спирт неизвестен, но существуют его простые и сложные эфиры.

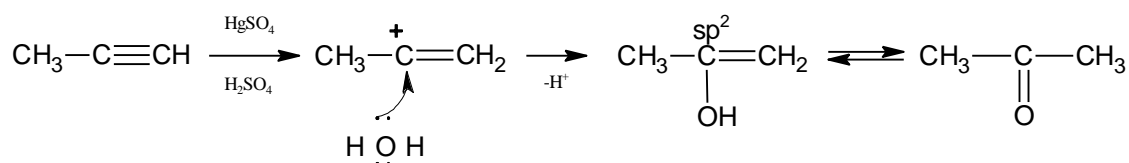
Правило Эльтекова – OH при двойной связи не существует.

(Уксусная кислота, полученная таким способом, содержит следы ртути, следовательно, применять в пищу невозможно.)

В данном случае мы наблюдаем классический случай таутомерии, а конкретно кето-енольной таутомерии.

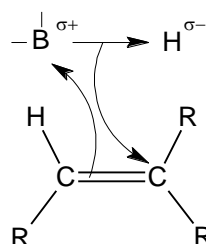
Под таутомерией понимается достаточно быстро устанавливающееся равновесие между изомерами, которые в обычных условиях не могут быть отделены друг от друга.

При гидратации гомологов ацетилена получают кетоны.

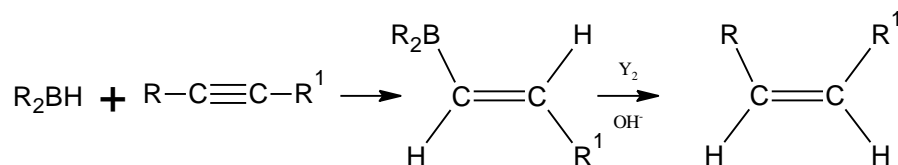


г. Гидроборирование.

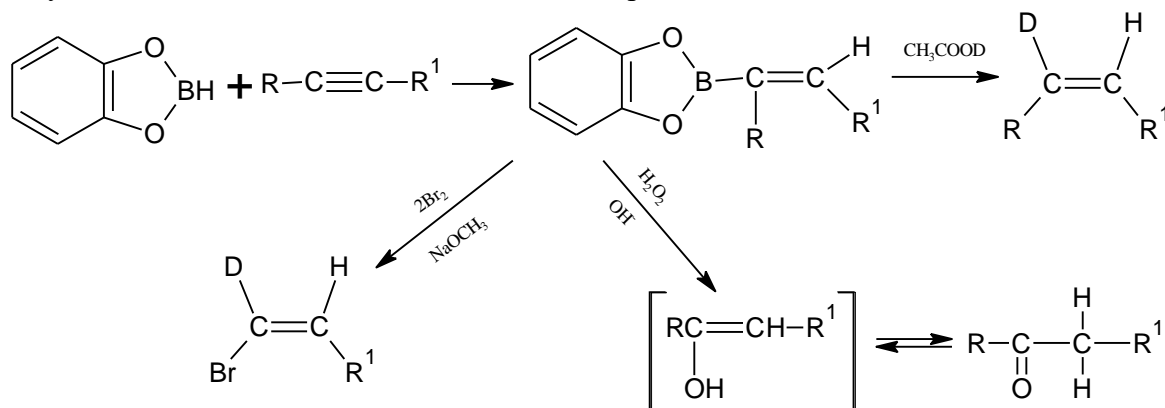
Присоединение диброма и замещенных боранов к кратной связи лежит в основе синтеза ряда органических соединений. Такое присоединение называется – гидроборированием. Бор менее электроотрицателен, чем водород. Частичный положительный заряд, который возникает в переходном состоянии, лучше рассредоточивается более замещенным концом кратной связи.



Присоединение протекает по правилу Марковникова. Алкины реагируют и с агентами гидроборирования. Наиболее часто используется присоединение дизамещенных боранов к алкинам. При обработке образующегося диалкилвинил борана йодом и основанием получается цис-алкен (син-присоединение).

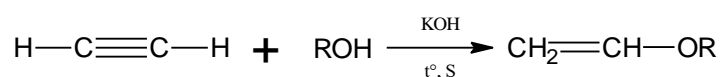


В реакции, типичные для боранов, вступают и винилборные эфиры, получаемые из ацетиленов и 1,2,3-бензодиокарбола.

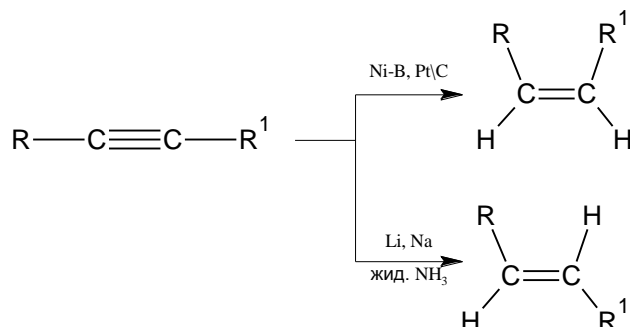


д. Присоединение спирта и кислот.

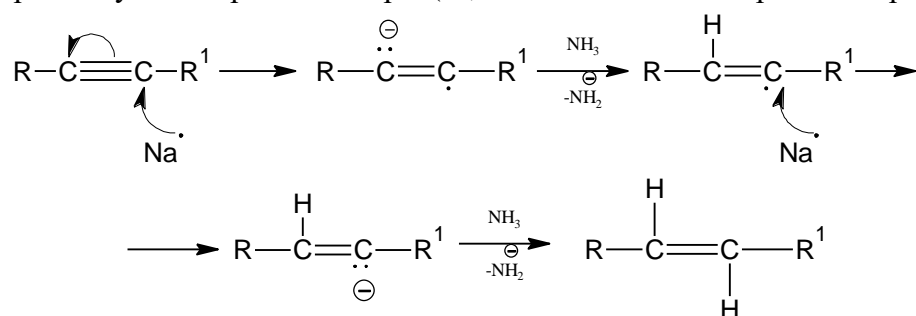
Этот способ позволяет получить уксусную кислоту без следов Hg.



Особенностью гидрирования является то, что вторая стадия идет быстрее, чем первая. Для того чтобы уменьшить скорость второй стадии и увеличить продолжительность первой стадии используют специальные «отравленные» катализаторы.

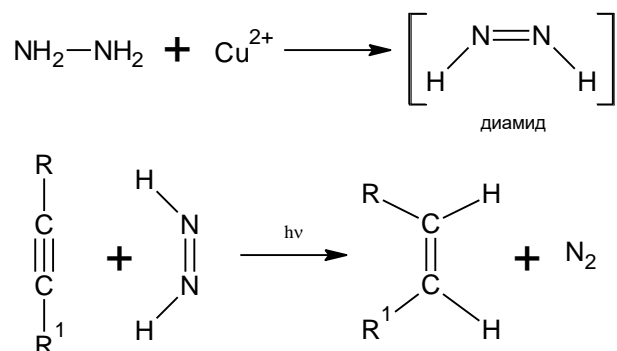


Частичное гидрирование может привести к образованию как цис-, так и транс-изомера. Получение транс-изомера (Li, Na – являются донором электронов).



Получение цис-изомера – двумя путями.

а)

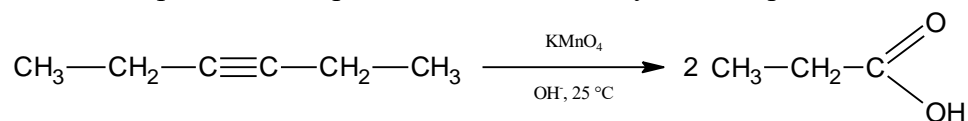


б) при действии диборанов (см. гидроборирование).

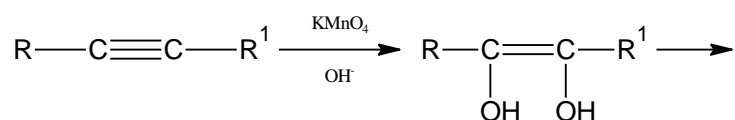
3. Окисление.

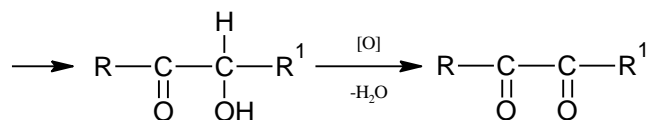
По сравнению с алкенами, окисление алкинов мало изучено.

Окисление алкинов, при обычных условиях реагентами, применяемыми для окисления алкенов, приводит к образованию соответствующих карбоновых кислот.

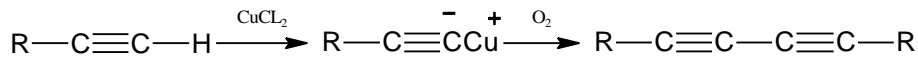


При окислении в нейтральной среде или слабощелочной.





Окисление в присутствии CuCl_2 в спиртовом растворе щелочи. На первой стадии образуется ацетиленид меди, который в последующем под действием кислорода воздуха превращается в 1,3-диин.

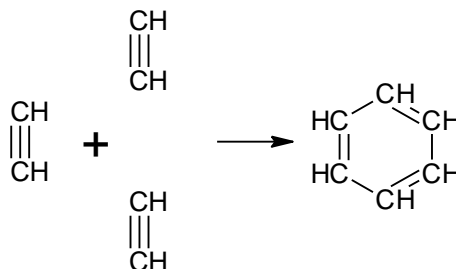


Этот метод лежит в основе синтеза полииновых соединений.

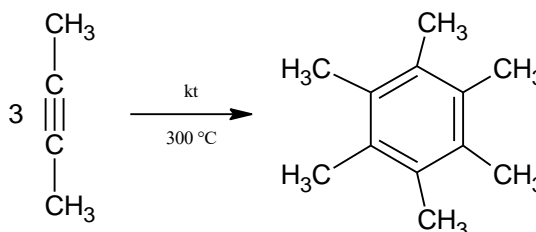
Олигомеризация, полимеризация.

Ацетиленовые углеводороды способны полимеризоваться в нескольких направлениях.

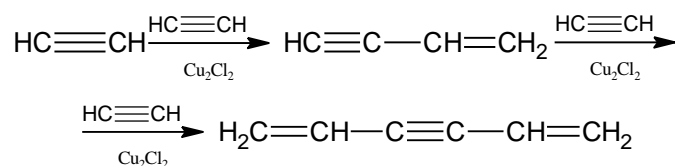
- а. при нагревании в присутствии активированного угля (Зелинский) или в присутствии $\text{Ni}(\text{CO})_2[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2$ (Реппе) ацетилен образует бензол.



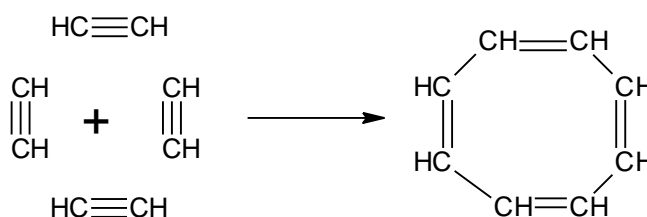
И гомологи:



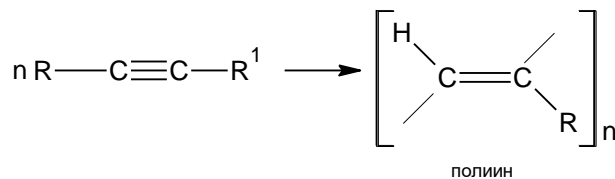
- б. под действием комплексных солей меди происходит линейная полимеризация ацетилена с образованием преимущественно винилацетилена и дивинилацетилена.



- в. При действии на ацетилен комплексных соединений никеля образуется циклооктатетраен и другие полимеры ацетилена.

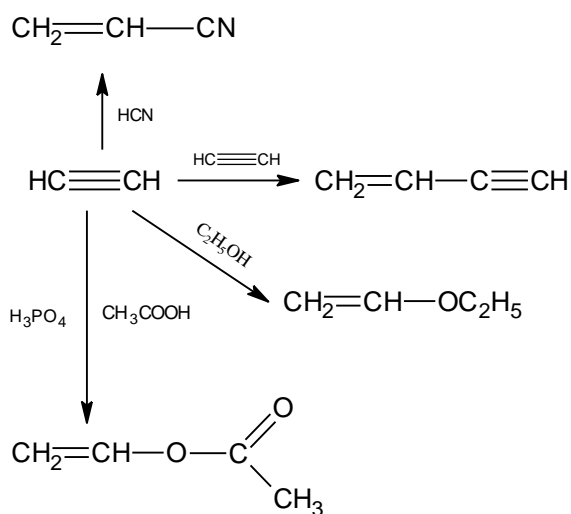
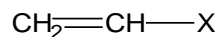


Гомологи ацетилена способны вступать в реакцию с образованием сопряженных систем.



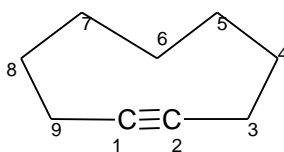
Винилирование.

Соединения, содержащие активный атом водорода вступает в реакцию с ацетиленом и его гомологами, в реакцию нуклеофильного присоединения, образуя соединение с общей формулой:



Строение циклоалкинов.

Введение алкильной группы в циклическую структуру возможно для циклов средней величины. Наиболее стабильный циклононин.



Циклооктин получается в процессе реакции, однако сразу же вступает в реакцию полимеризации.

Циклогептин, циклогексин, циклопентин практически не выделены, но как интермедиаты образуются.

Диены.

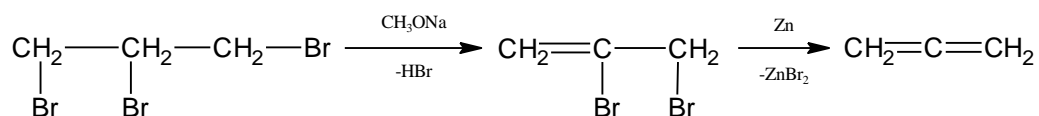
Ненасыщенные соединения, имеющие, две двойные связи составляют гомологический ряд с общей формулой C_nH_{2n-2} и называются диенами.

Номенклатура обсуждалась ранее. (структурный анализ).

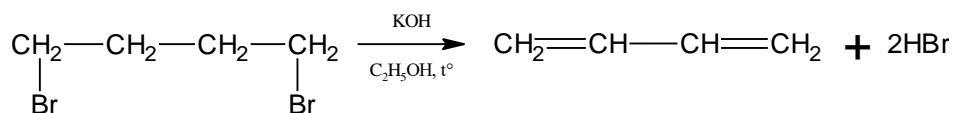
Получение.

1. Дегидрогалогенирование ди-, три- галогеналканов и галоген алкенов.

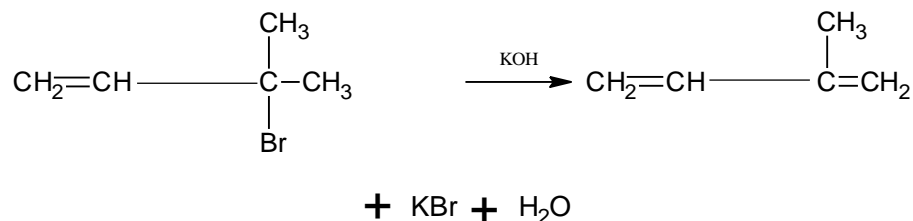
Пропадиен (аллен) получают из 1,2,3-трибромпропана в щелочной среде в присутствии спиртов:



Дивинил из 1,4-дибромбутана:

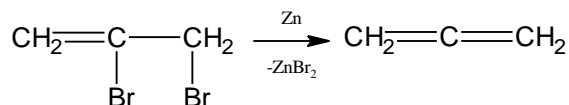
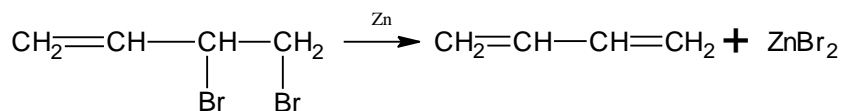


Изопрен:



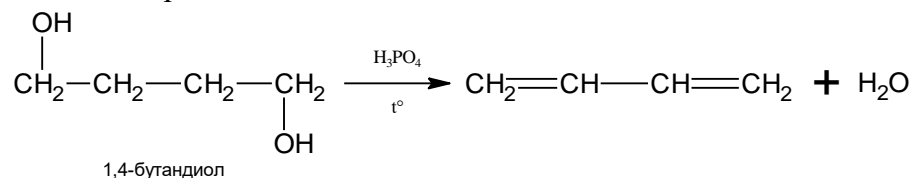
Из продуктов дегидрогалогенирования наиболее стабильны сопряженные системы.

2. Дегалогенирование дигалогеналкенов.

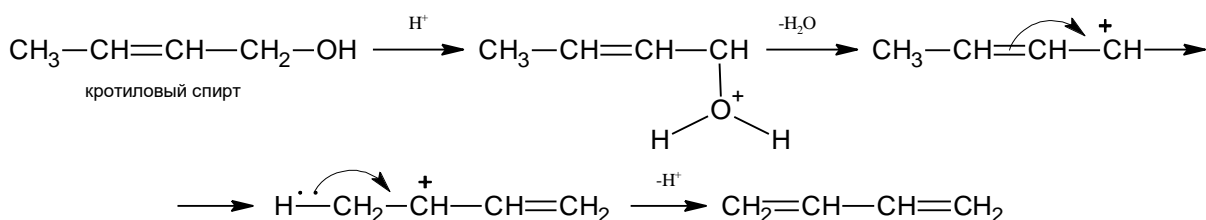


3. Дегидратация алкандиолов.

В присутствии минеральных кислот.

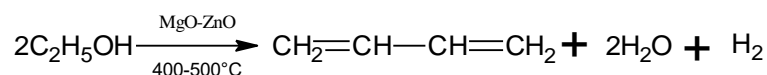


Дегидратация непредельных спиртов, предельных спиртов.

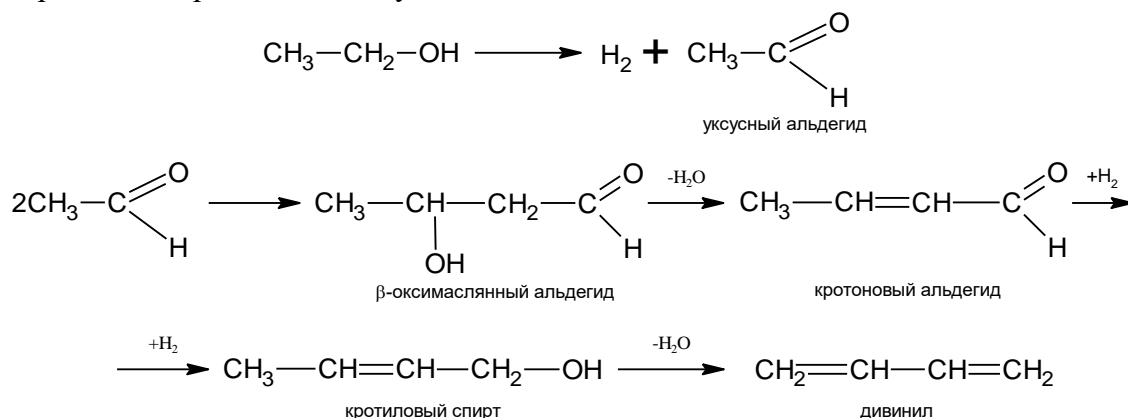


Необязательно использовать кротиловый спирт. В промышленности применяют метод Лебедева, в котором он является промежуточным продуктом.

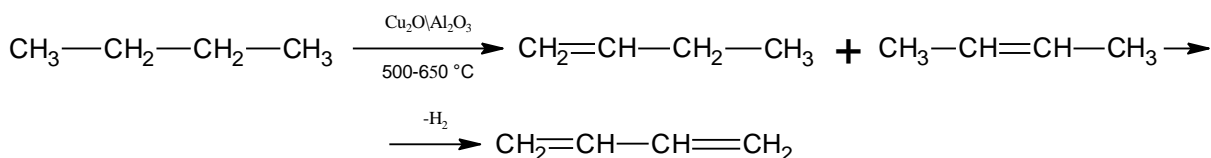
Пары этилового спирта пропускают над дегидроотирующими и дегидрирующими катализаторами и получают дивинил с выходом 70%.



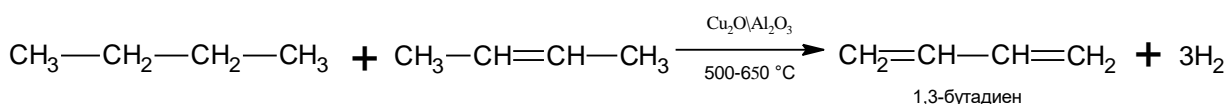
Горин Ю.А. предложил следующий механизм:



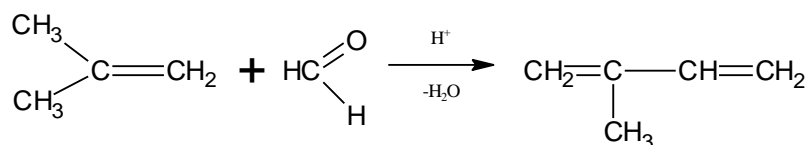
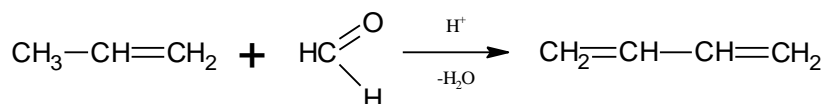
4. Дегидрирование алканов, алкенов.



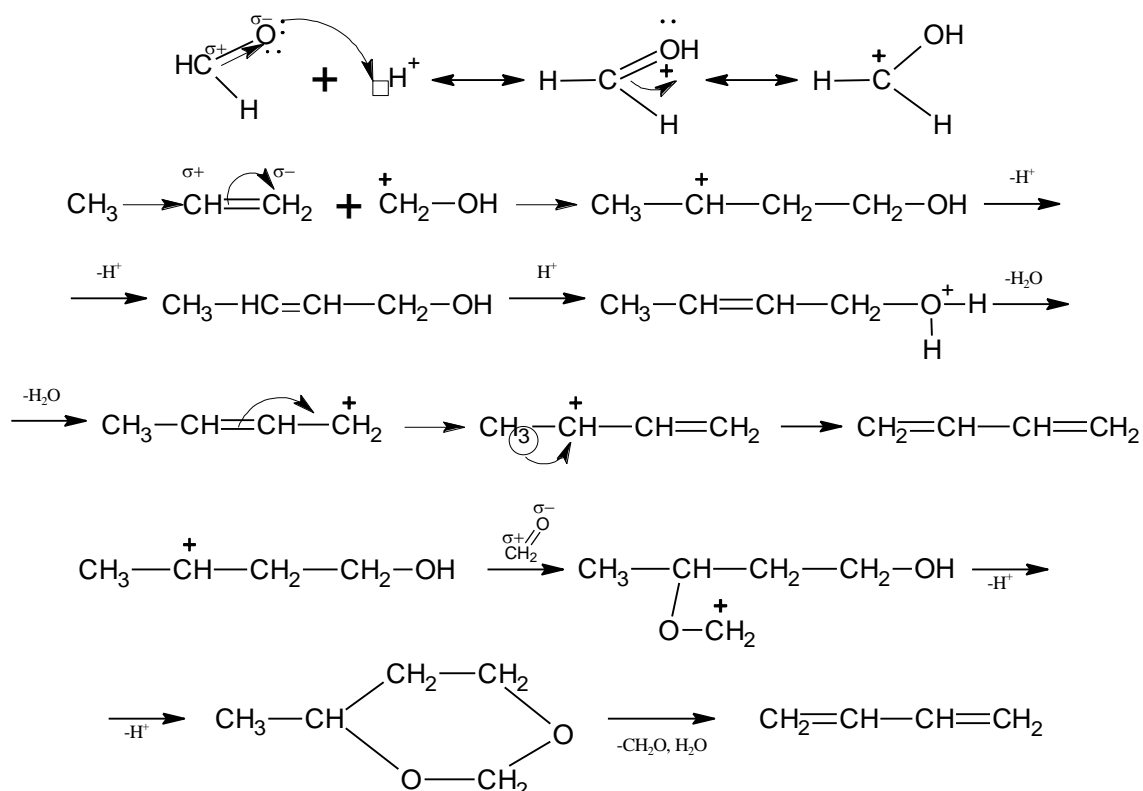
На примере бутан-бутеновой фракции (при крекинге нефти).



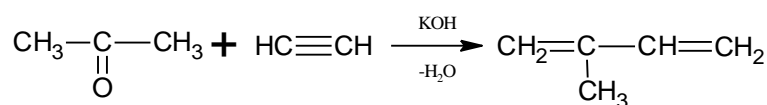
5. Дивинил и изопрен можно получить реакцией Принса соответственно из пропилена и изобутилена в кислой среде реакции с формальдегидом.



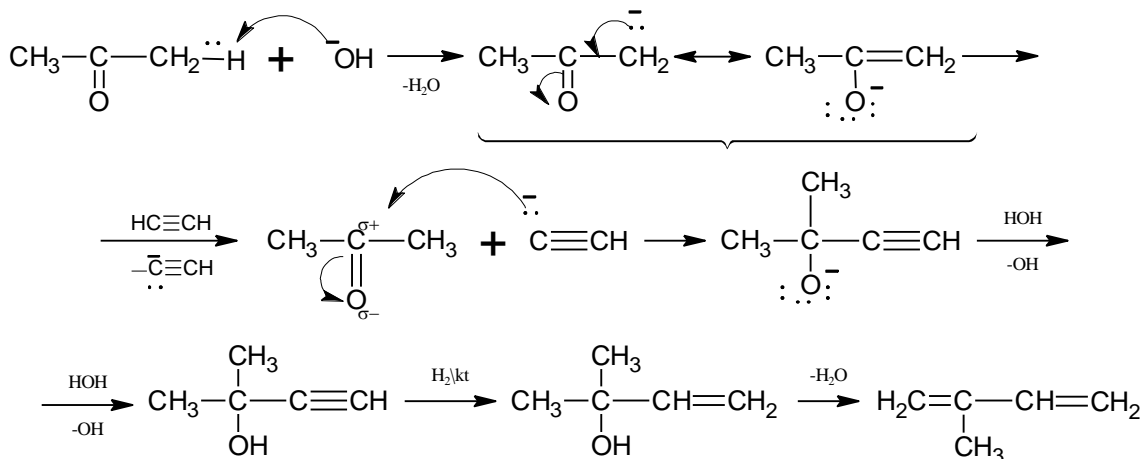
Механизм:



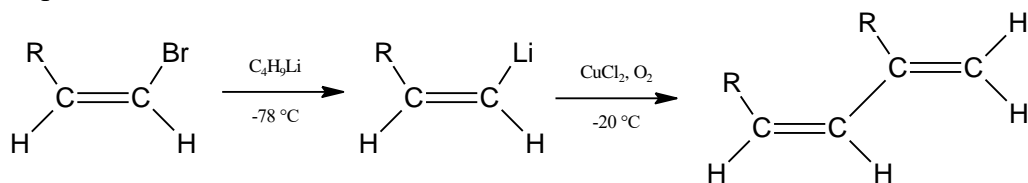
6. В лабораторных условиях изопрен получают реакцией Фаворского, реакцией ацетона с ацетиленом в среде KOH.



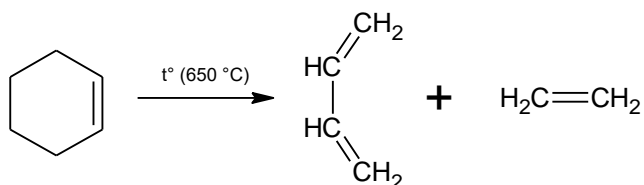
Механизм:



7. Получение диеновых соединений из гомологов алкена в присутствии литийорганических соединений, солей одновалентной меди.



8. Из циклогексена:



Смесь циклогексена и паров воды при 650°C пропускают через кварцевую трубку.

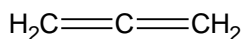
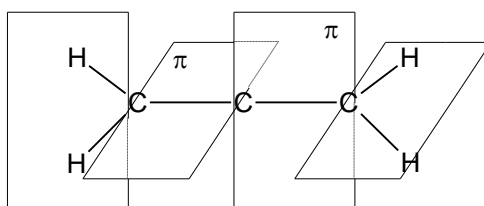
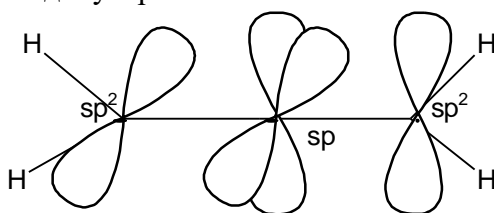
Физические свойства.

Физические свойства диенов идентичны физическим свойствам алифатических соединений. Низшие дины (C_3 , C_4) – газообразные без цвета и запаха, средние – жидкости, бесцветные и нерастворимые в воде.

Особенности строения.

Аллены.

В молекуле аллена и других кумулированных соединений два крайних углеродных атома находятся в sp^2 , а центральный атом в sp . π -связи располагаются в двух взаимно перпендикулярных плоскостях. Плоскости, в которых находятся две пары водородных атомов, также взаимно перпендикулярны.

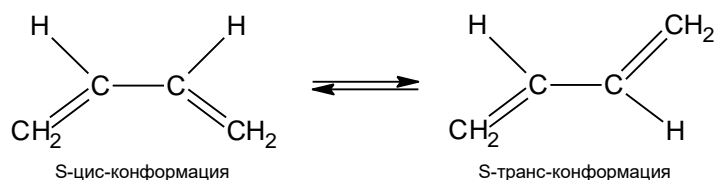


$$d_{\text{C}=\text{C}} = 1,31\text{Å} < 1,34\text{Å}$$

Для алленов характерно укорачивание двойной связи. Данное объясняется:

1. sp -гибридизированным состоянием центрального атома углерода.
2. наличием двух π -связей локализованных на двух перпендикулярных плоскостях.

Сопряженные системы (1,3-диены).



Установлено, что энергия барьера вращения в данном соединении равна 5 ккал/моль.

Изолированные системы.

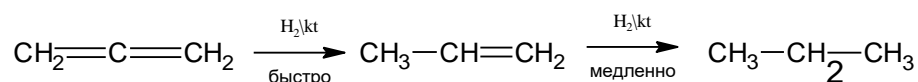
В данных системах каждая двойная связь имеет самостоятельные свойства, то есть они ведут себя как обычные алкены.

Химические свойства.

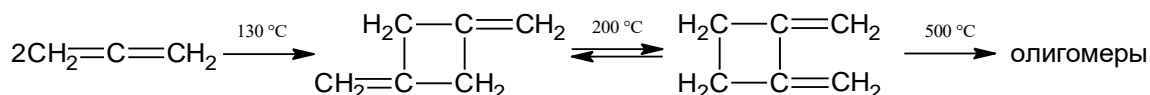
Аллены.

Химические свойства алленов мало изучены, но в целом можно сказать, что для них характерны те же реакции, что и для алкенов.

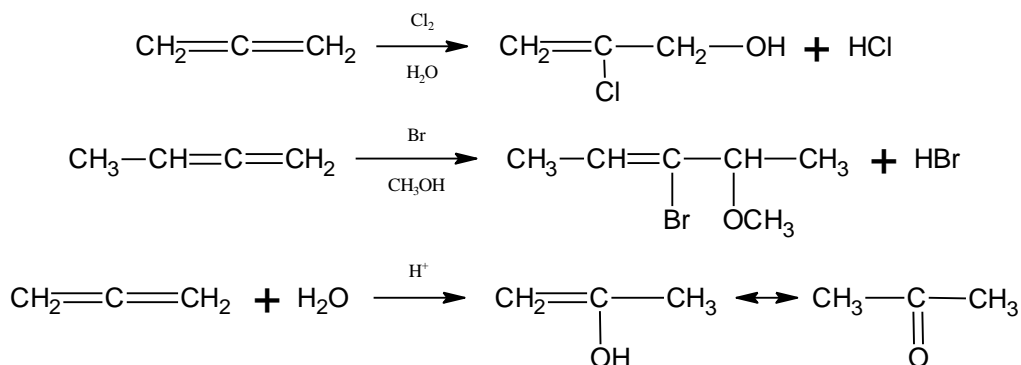
- а. Гидрирование алленов протекает легче, чем у алкенов.



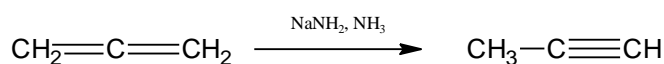
- б. Характеризуются способностью вступать в реакции димеризации, тримеризации. При нагревании 1,3-диметиленциклобутан димеризуется, при дальнейшем нагревании 1,2-диметиленциклобутан изомеризуется, а еще дальше образуются олигомеры.

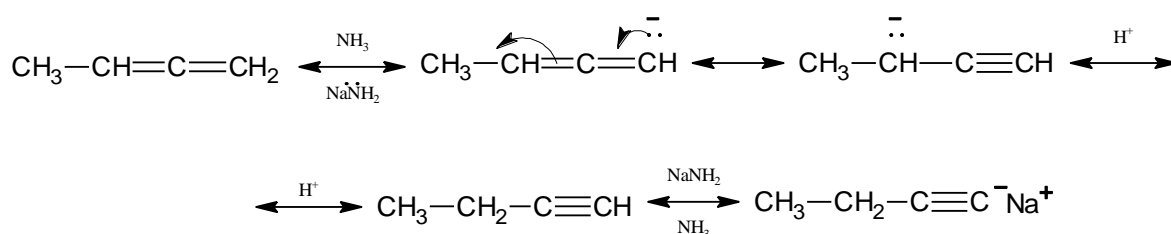


- в. Характерны реакции электрофильного присоединения.



- г. Аллены менее стабильны чем алкены того же состава, поэтому в присутствии сильных оснований переходят в соответствующие алкины.



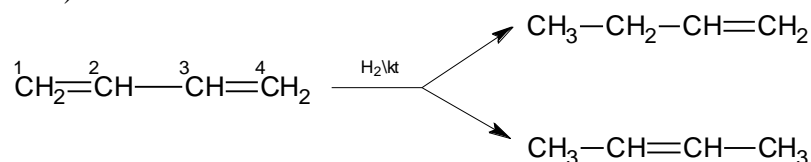


Сопряженные системы.

С учетом того, что сопряженные системы более стабильны, электрофильная составляющая им характерно 1,2- и 1,4-присоединение.

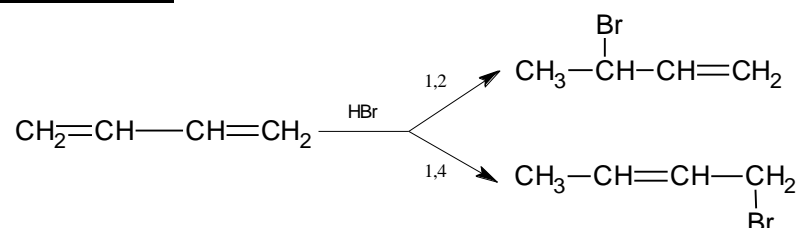
1. Гидрирование (восстановление).

Каталитически возбужденный водород присоединяется в 1,2- и 1,4- положение (катализатор – Pt).

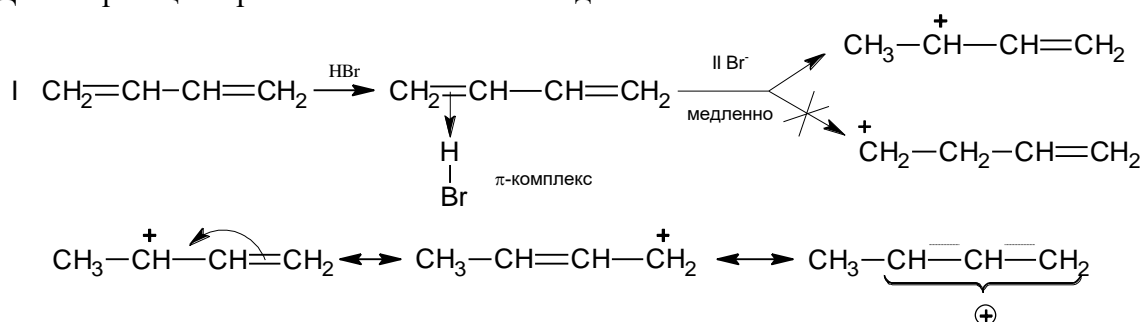


При применении амальгамного натрия в водноспиртовом растворе возможно избирательное восстановление до алкена. При избытке водорода, можно гидрировать до соответствующего алкана.

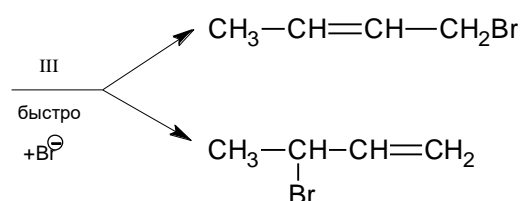
2. Гидрогалогенирование.



Данная реакция протекает в несколько стадий:



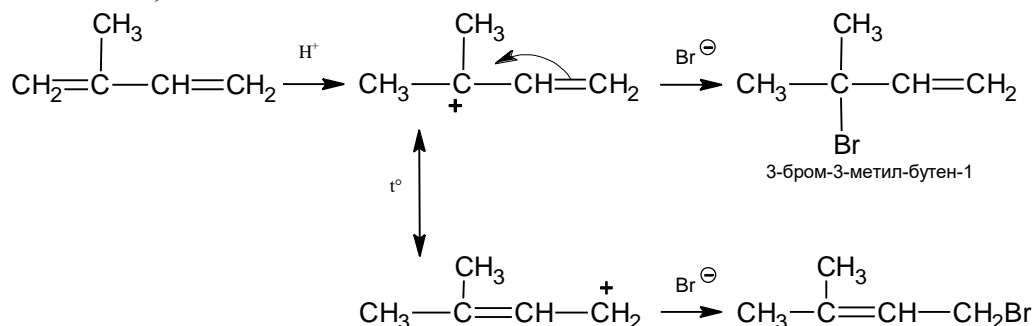
В результате сопряжения образуются карбокатионы аллильного типа.



Стабильность аллильной системы, по-видимому, уменьшает необходимость образования прочного иона бромония. Нуклеофильная атака происходит по любому из положительных центров.

Карбокатионы аллильного типа образуются в результате электрофильного присоединения к сопряженным диенам, характеризуются высокой степенью стабильности. Они более устойчивы, чем третичные карбокатионы и более реакционноспособны, чем алкены и алкины. Это результат сопряжения и образования резонансных структур. Относительное количество образующихся соединений в результате реакции электрофильного присоединения к сопряженным диенам зависит от условия проведения реакций, температуры, природы растворителя и продолжительности процесса.

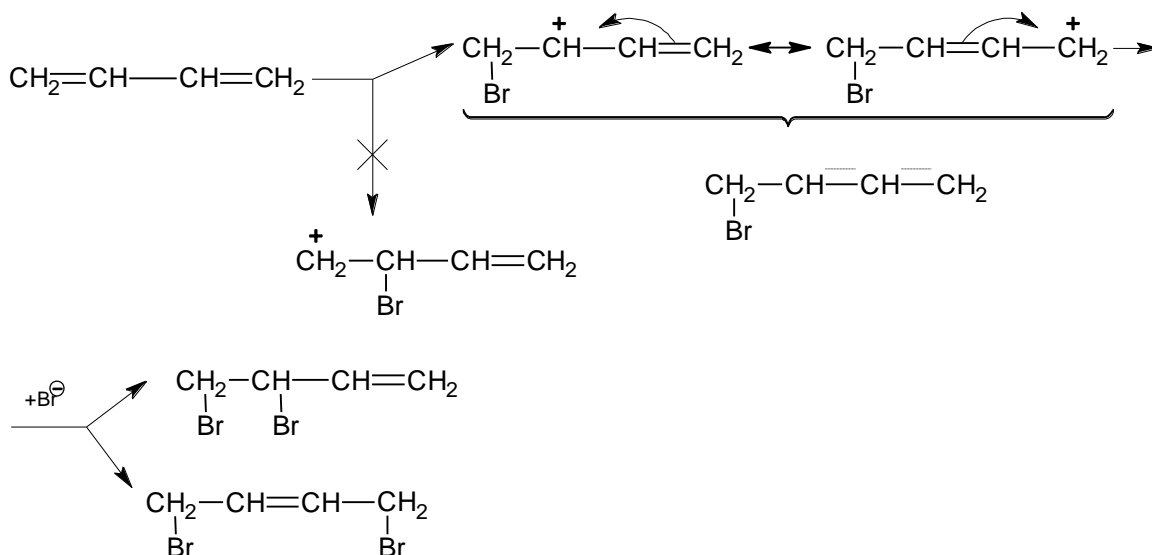
Нессимметричные диены присоединяют HBr по правилу Марковникова (1,2-присоединения).



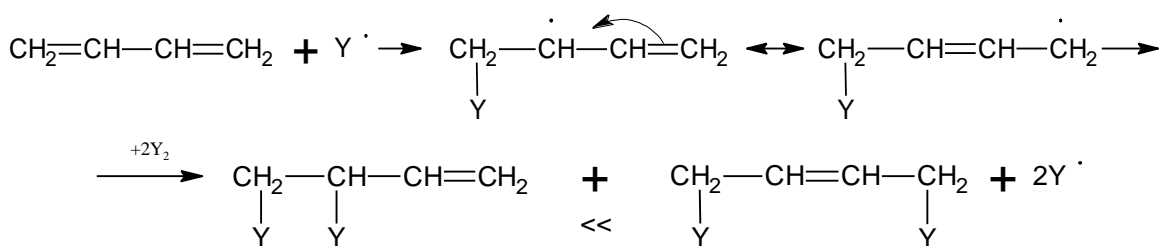
При повышении температуры реакция идет по 1,4-присоединению.

3. Галогенирование.

Присоединение галогенов протекает также с образованием продуктов 1,2- и 1,4-присоединения. В результате образуется промежуточный продукт – карбокатион – аллильного происхождения, стабилизирующийся в результате сопряжения и образующий характерные резонансные структуры.



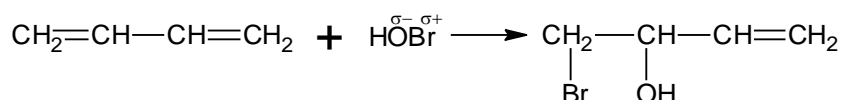
Установлено, что при	-80°C	1,2-80%
		1,4-20%
	+40°C	1,2<50%
		1,4>50%



Образуется стабилизирующийся аллильный радикал. Преимущественно образуются продукты 1,4-присоединения.

4. Гипогалогенирование.

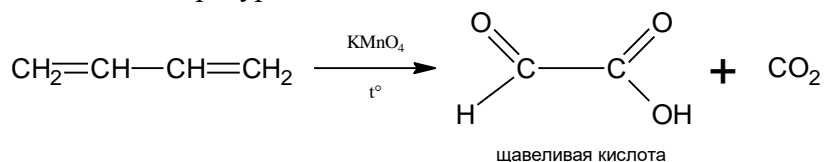
В основном протекает по 1,2-положению.



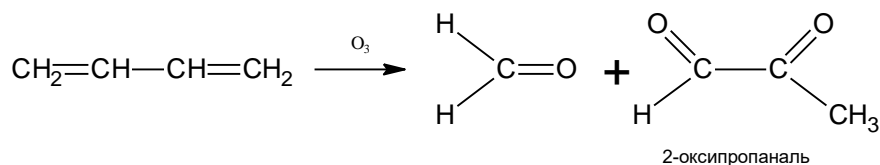
C–O прочнее C–Br. Равновесия нет, а энергия активации 1,2 ниже чем 1,4.

5. Окисление.

Протекает в зависимости от условий реакции используемого окислителя. Так при действии KMnO_4 и температуре идет полное окисление.



При озонлизе идет полное расщепление с образованием формальдегида.

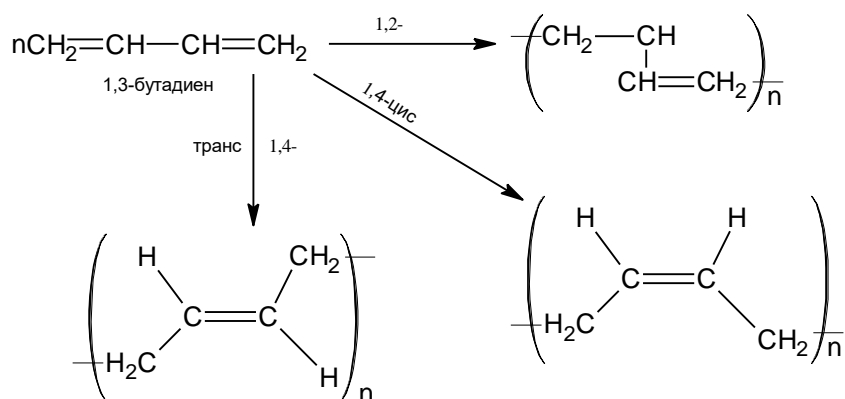


6. Полимеризация.

Диеновые углеводороды с сопряженными двойными связями, подобно алкенам легко вступают в реакции полимеризации, которые протекают как по ионному, так и по радикальному механизму.

Полимеризация по типу «голова к хвосту» протекает как за счет 1,2- так и за счет 1,4-присоединения.

В случае 1,4 –возможно транс- и цис- присоединение.



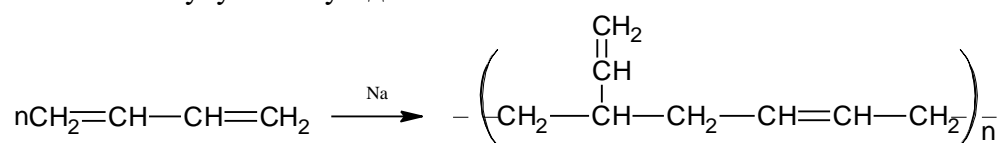
Полимеризацией сопряженных диенов получают – каучуки. Эти соединения отличаются высокой эластичностью. На их основе производят резинотехнические изделия.

Цис-1,4-полиизопрен встречается в природе, в тропических растениях в виде латекса – суспензии натурального каучука.

Натуральный каучук получают коагуляцией латекса. Вулканизацией (нагревание с серой) натурального каучука получают техническую резину. Производство натурального каучука имеет ограниченные объемы по сравнению с техническим каучуком.

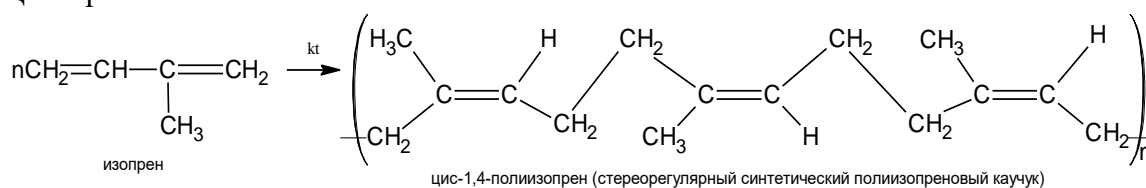
Транс-1,4-полиизопрен также является природным каучуком, но имеет короткие полимерные цепи и известен под названием «гуттаперча». И в отличие от натурального каучука не имеет эластичности.

В 1926-1928 годах Лебедевым был разработан промышленный метод получения синтетического каучука из бутадиена.

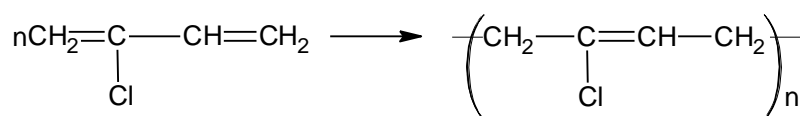


Бутадиеновый каучук уступает натуральному каучуку по физико-механическим показателям.

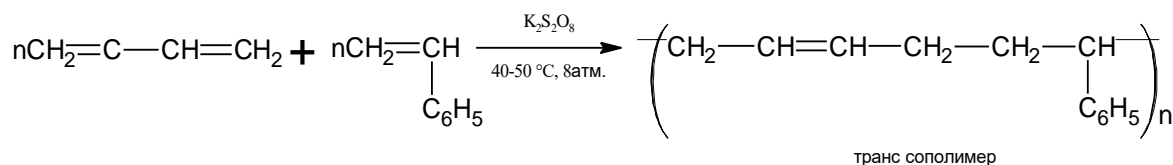
Полимер пространственное строение, которого подобно натуральному каучуку, удалось получить на основе изопрена благодаря используемому катализатору Циглера-Натта.



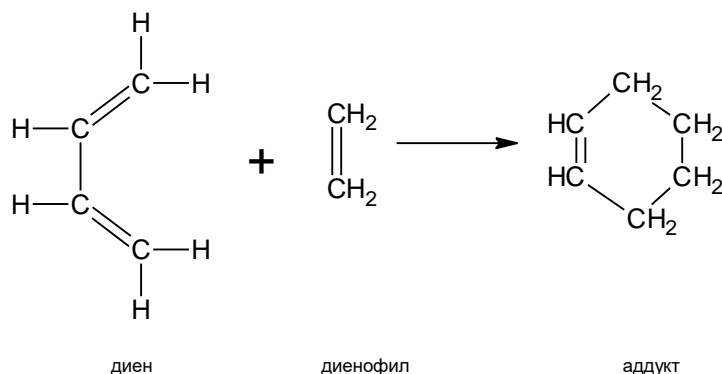
В настоящее время практическое значение имеет неопрен – продукт полимеризации хлоропрена. Образуется маслбензостойкий каучук.



Бутадиен стирольный сополимер используется для изготовления обуви и автомобильных шин.

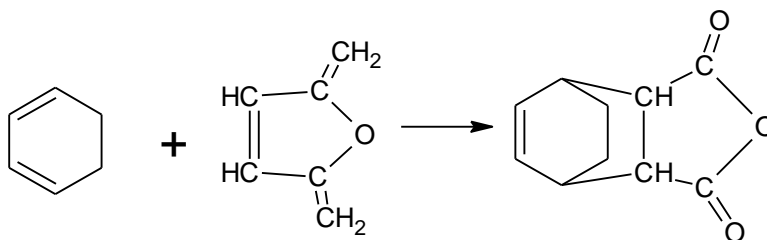


Реакция Дильса-Альдера (диеновый синтез).

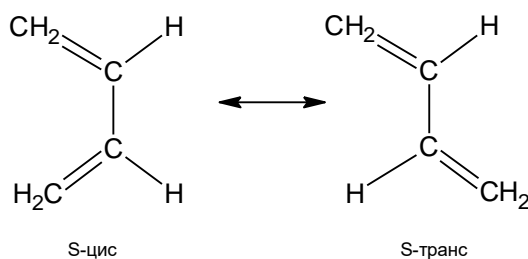


Реакция заключается в соединении какой-либо сопряженной диеновой системы с так называемым диенофилом (соединение с двойной связью). Реакции идут лучше с такими диенофилами которые содержат –R заместители (электроноакцепторные). Это говорит в пользу гетеролитической природы синхронного сдвига (1).

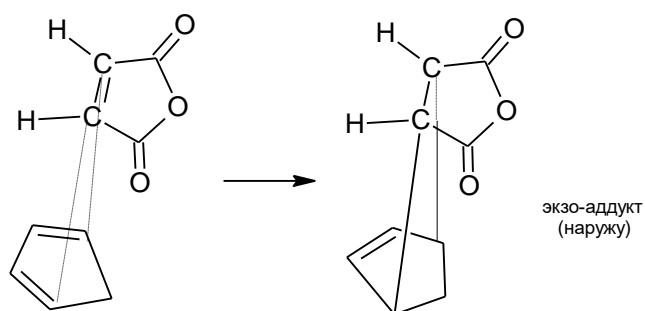
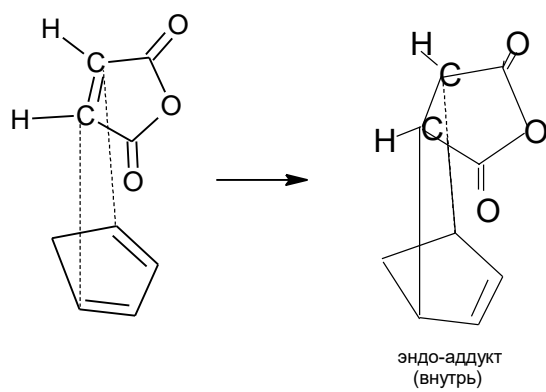
1. Одной из особенностей этих реакций является образование циклических структур без отщепления или замещения атомов или группы.



2. Высокая стереоспецифичность. Диен реагирует в форме S-цис-конформации.



3. Конфигурации диена и диенофила сохраняются в аддукте, что означает – способ сближения реагентов таков, что он приводит к цис- присоединению, то есть диен и диенофил подходят друг к другу в параллельных плоскостях. Свойство орбитальной симметрии системы способствует стабилизации переходного состояния, за счет связующего взаимодействия между C₁–C₄ и диена и углеродного атома двойной связи в **шестицентровом** расположении.
4. Еще одна особенность заключается в том, что при взаимодействии продуктов могут образоваться эндо- и экзо- аддукты. Практически всегда эндо-аддукт оказывается основным в реакциях, если даже не исключительным. Благоприятной оказывается такая ориентация диена и диенофила, когда ненасыщенные группы в диенофиле расположены наиболее близко к двойной связи диена.

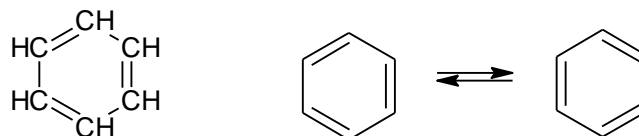


Ароматические соединения.

К ароматическому ряду относят соединения, в молекуле которых имеется особая циклическая группировка атомов углерода. Такая простейшая группировка имеется в бензоле.

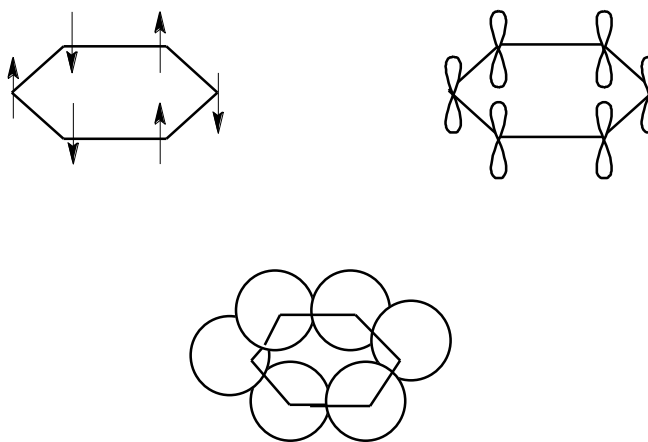
Молекула бензола – цикл, состоящий из шести метиленовых групп.

Строение бензола обычно изображают формулой Кекуле.

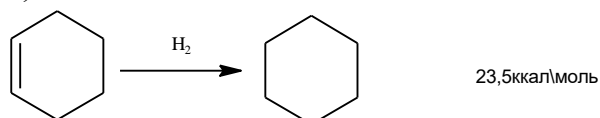


Согласно этой формуле бензол должен иметь ось симметрии третьего порядка и форму неправильного шестиугольника, у которого длина С–С связей $1,54 \text{ \AA}$, а $d_{\text{C-C}} = 1,34 \text{ \AA}$. Но установлено, что бензол имеет ось симметрии шестого порядка и все шесть С–С связи имеют длину связи $1,40 \text{ \AA}$, т.е. промежуточную между длиной простой и двойной углерод-углеродной связи. Имеющиеся в настоящее время данные позволяют принять следующую схему строения бензола: все шесть углеродных атомов находятся в sp^2 -гибридизированном состоянии, т.е. все шесть углеродных и шесть водородных атомов находятся на одной плоскости (угол связи 120°), а 6 p -электроны параллельны друг другу и перпендикулярны плоскости и образуют π -электронные облака (над и под плоскостью σ -связи).

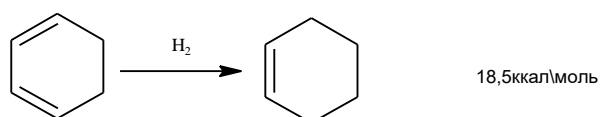
Облако каждого p -электрона перекрывается как облаком соседа справа, так и слева:



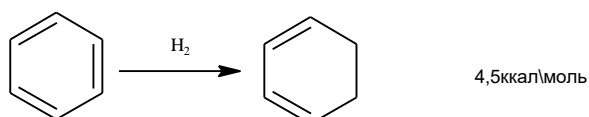
Кольцо замыкается без напряжения. P -электроны распределены вокруг кольца симметрично и могут перемещаться по кольцу в том или ином направлении. Бензольное кольцо термодинамически устойчиво. Это следует, так же из аномально низкой теплоты гидрирования бензола до циклогексадиена. Теплота гидрирования циклогксена до циклогексана составляет $23,5 \text{ ккал/моль}$.



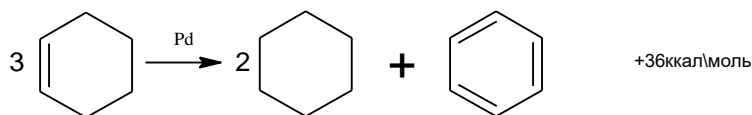
А циклогесадиена до циклогексена $18,5 \text{ ккал/моль}$.



То гидрирование бензола до циклогексадиена, когда нарушается устойчивая ароматическая система, составляет 4,5ккал/моль.



Этой же причиной объясняется легкость протекания необратимого катализа Зелинского.



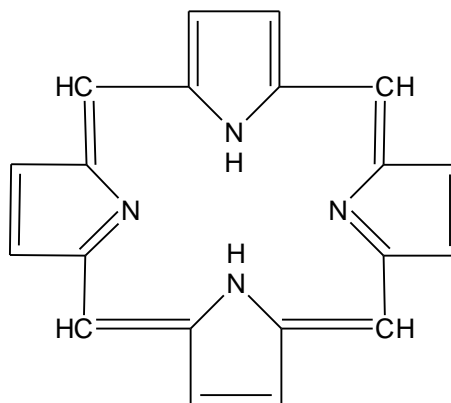
Величину 36ккал/моль, называют энергией стабилизации (резонанса, сопряжения). Доля вклада каждого p -электрона составляет 6ккал/моль. Вследствие термодинамической устойчивости бензола и других ароматических углеводородов они легко образуются при различных пирогенетических процессах.

Ароматические соединения необязательно должны иметь циклический секстет π -электронов. Для выявления ароматичности введено понятие критерия ароматичности (условия).

Условия ароматичности молекул.

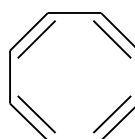
1. Характерным признаком строения соединений с ароматическим характером является наличие замкнутой системы p -электронов (замкнутой системы сопряженных связей). Эта замкнутая система может быть весьма сложна, но все же будет обладать ароматичностью.

Молекулы порфиринов:



порфириновая система

2. Одним из важных условий ароматичности молекулы является ее копланарность. В молекуле циклооктатетраена имеется замкнутая система четырех сопряженных двойных связей, однако молекула не имеет плоского строения (из-за большого байеровского напряжения копланарность молекулы невозможна).

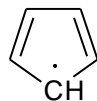


Оси всех p -электронных облаков не могут располагаться параллельно, и образовывать единую электронную систему. Следовательно, циклооктатетраен – система замкнутых, но изолированных двойных связей, т.е. типичное непредельное соединение, но не ароматичное.

3. Другим важным условием является – спаренность всех p -электронов, т.е. π -электронная система может иметь только четное число электронов. Циклопентаметин (копланарен, замкнутая система) – но не является ароматическим соединением.



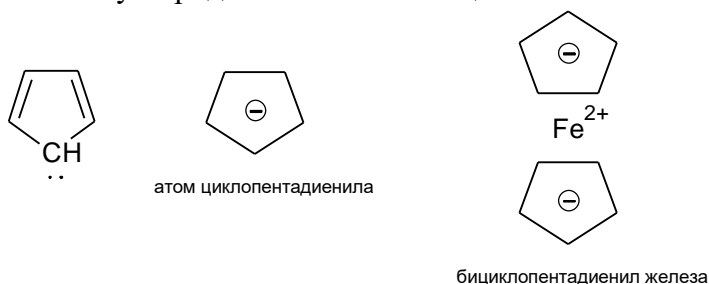
Один из электронов не спарен. Электроны с одинаковыми спинами отталкиваются, следовательно, система неустойчива. Система является свободным радикалом.



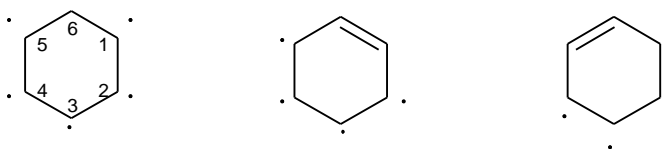
В ферроценах, он уже спарен.

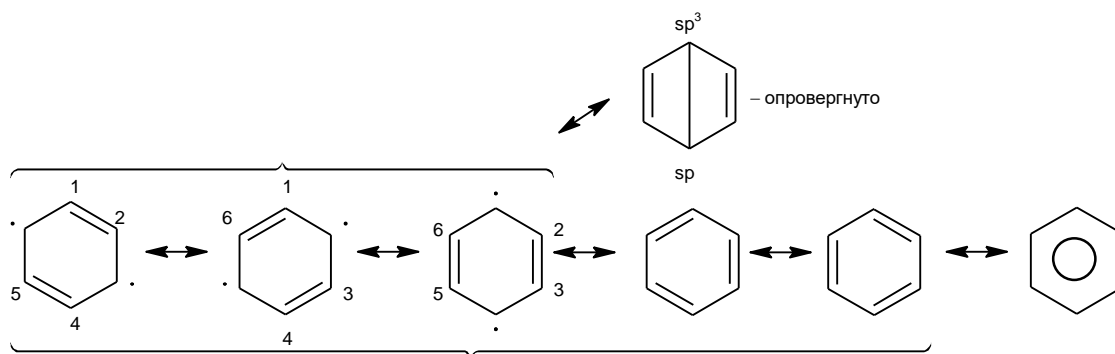
Данный радикал циклопентадиена образует с железом соединение ароматического характера, циклопентадиенил-железо (ферроцен).

Присоединением к радикалу одного электрона – образуется циклопентадиенил-анион, обладающий ароматическим характером. Шестой p -электрон не локализован у какого-либо одного атома углерода, но в равной мере принадлежит всем пяти углеродным атомам кольца.



4. Все ароматические соединения характеризуются нелокализованной связью. Бензол – гибрид пяти резонансных структур.



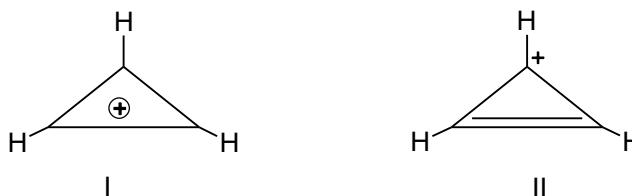


5. Хюккелем введено общее правило: моноциклические сопряженные полиолефины с симметрией правильного многоугольника обладают замкнутой электронной оболочкой и, следовательно, ароматической стабильностью при числе p -электронов, равном $4n+2$ (где n – любое целое число).

$$N = 4n + 2$$

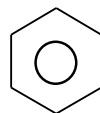
$$n=0 \quad N=2$$

Простейшая ароматическая система. Такая система лучше описывается формулой (I).



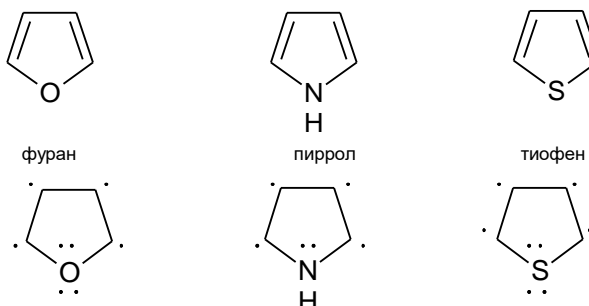
циклопропений

$$n=1 \quad N=6$$

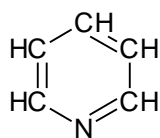


Роль пятого и шестого p -электронов, однако, часто может играть свободная пара p -электронов подходящим образом расположенного в цикле гетероатома (кислорода, азота, серы).

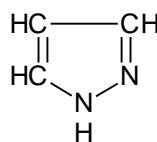
Например, простейшие пятичленные гетероциклы.



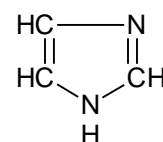
Образование замкнутой системы из шести электронов энергетически выгодно. Роль недостающих электронов играют неподеленные p -электроны.



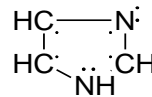
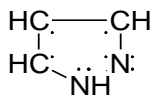
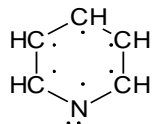
пиридин



пиррол



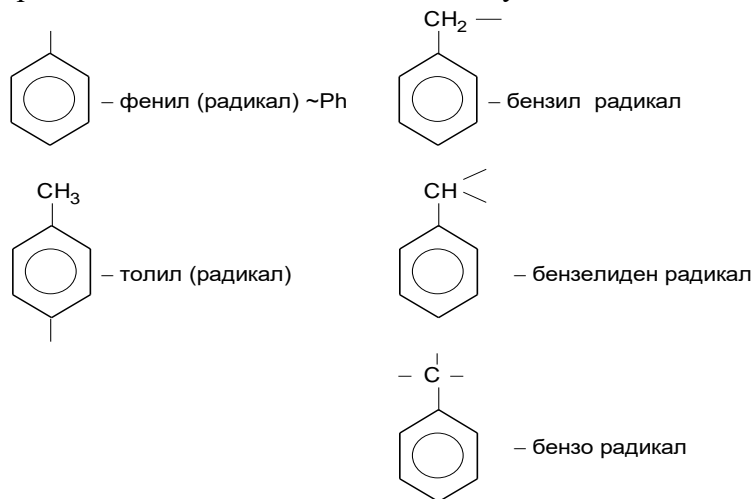
имидазол



Номенклатура.

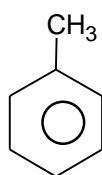
Бензеноидные ароматические соединения могут рассматриваться как производные бензола или как соединения, содержащие несколько бензольных колец.

1. Бензол – тривиальное название, по IUPAC правильное безен, окончание -ол является номенклатурным признаком спиртов или фенолов.
2. Называя производные бензена, их либо рассматривают как замещенный бензен, либо считают радикал C_6H_5 – заместителем пользуясь обозначением фенил.

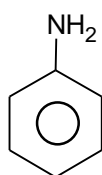


Ar – арильные радикалы

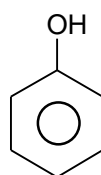
3. Наряду с нумерацией цикла в случае дизамещенных бензена для обозначения взаимного расположения заместителей в цикле используют приставки орто- или *o*- (положение 1,2), мета- или *m*- (положение 1,3), пара- или *p*- (положение 1,4). Двухвалентные радикалы, получаемые от бензена путем отнятия двух атомов водорода называются, *o*-, *p*-, *m*-фениленами.
4. Как правило ди-, три- и т.д. замещенные соединения рассматриваются как производные бензола или его специфических соединений.



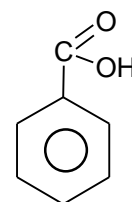
толуол



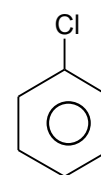
анилин



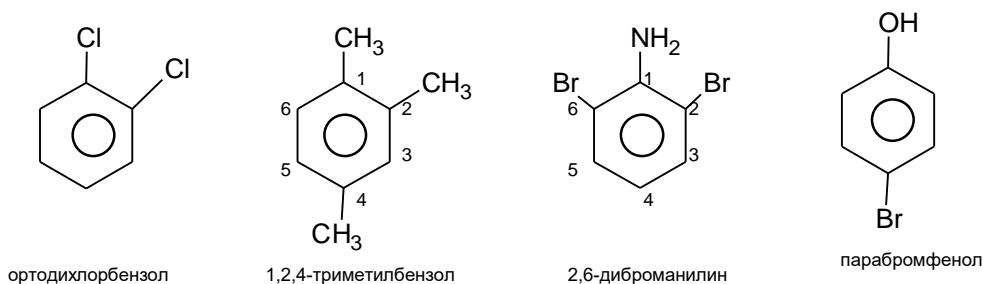
фенол



бензойная кислота



хлорбензол



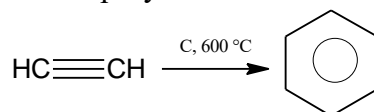
Получение.

1. Получают из нефти содержащей ароматические соединения в значительном количестве (Румынская, Майкопская нефть и т.д.).
2. Пиролиз нефти. При 800°C алканы и циклоалканы превращаются в ароматические углеводороды, олефины и низкомолекулярные алканы.
3. Ароматические углеводороды образуются при коксовании угля.

Существует несколько синтетических способов получения ароматических соединений.

1. Тримеризацией ацетилена.

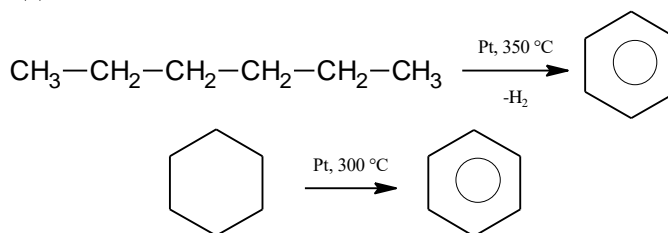
Реакцией Зелинского, Казанского. При пропускании ацетилена через раскаленную трубку в небольшом количестве образуется бензол.



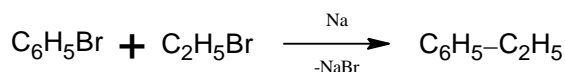
2. Дегидрирование.

Реакция Зелинского, Казанского, Плате.

В присутствии платина и палладиевых катализаторов и температуре 300°-350°C парафины содержащие не менее шести атомов углерода способны образовывать ароматические соединения.

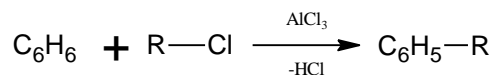


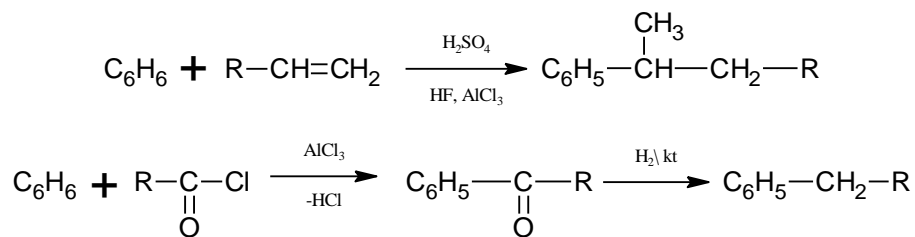
3. Реакция Вюрца-Фиттига.



4. Реакцией Фриделя-Кравтса-Густавсона.

Алкилирование ароматических углеводородов галогенпроизводными или полиолефинами.



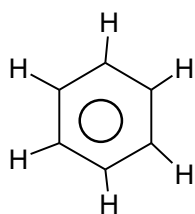


Физические свойства.

Ароматические соединения – обычно жидкости, реже твердые тела, обладают сильным специфическим запахом. Температура кипения бензола 80,1°C. Температура кипения гомологов изменяется незначительно. Изомеры с симметричным строением имеют более высокие температуры плавления. Из дизамещенных, пара-изомеры плавятся при более высокой температуре. Почти нерастворимы в воде.

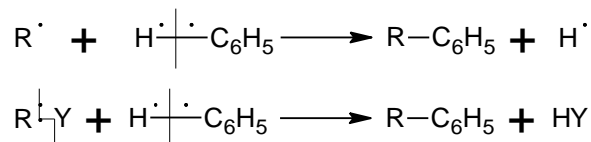
Для ароматического кольца характерно поглощение в ИК-области 1500-1600см⁻¹. В ЯМР протоны бензольного кольца характеризуются химическими сдвигами 6,4-8,2 м.д.

Химические свойства.

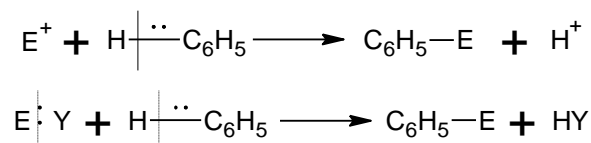


У бензола все шесть углеродных и водородных атомов находятся на одной плоскости и эквивалентны. В данном случае не имеет значения, какой из шести атомов водорода будет замещен. В зависимости от характера разрыва ковалентных связей при замещении в бензольном кольце возможны три типа реакций, которые изображены следующими схемами:

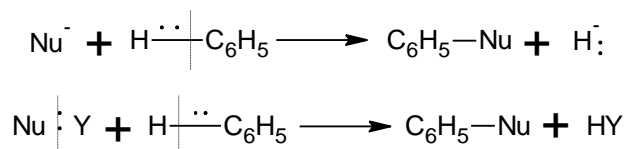
1. Гомолитическое замещение.



2. Электрофильное замещение.



3. Нуклеофильное замещение.

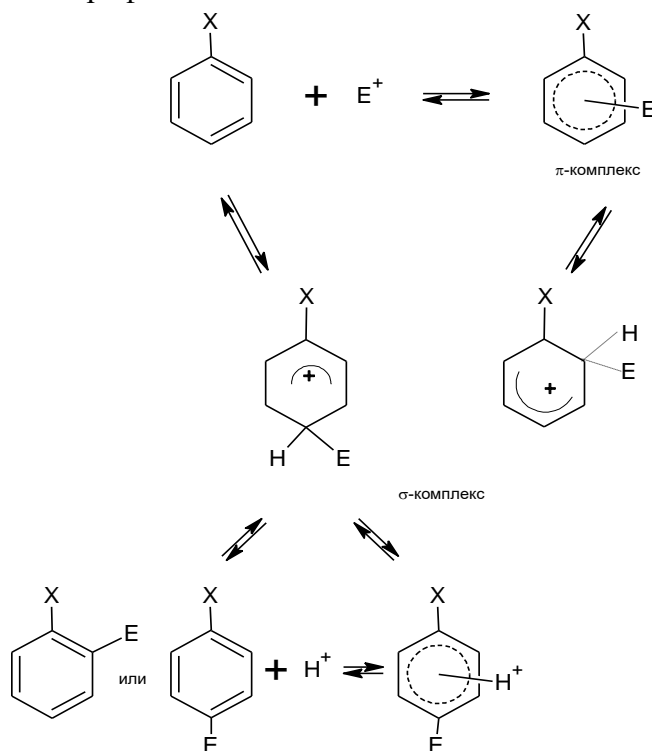


Электрофильное замещение.

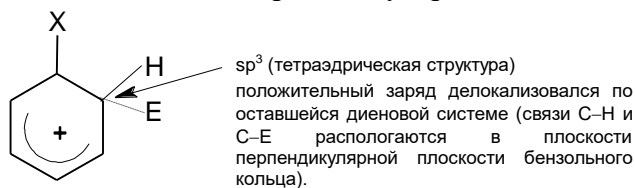
Реакции электрофильного ароматического замещения важны для синтетических целей, а также, потому что они представляют собой один из наиболее тщательно изученных с точки зрения механизмов классов органических реакций.

Идеи этих механизмов лежат в основе обширных исследований взаимосвязи структуры и реакционной способности при ароматическом электрофильном замещении. Большое число ароматических частиц может атаковать ароматическое кольцо, приводя к замещению. Обычно другими группами замещается водород, но это не всегда так.

Несмотря на большое разнообразие электрофильных реагентов и ароматических систем, которые подвергаются замещению, подавляющее большинство реакций описывается в рамках единого общего механизма. Конкретные стадии, определяющие скорость, а также форма кривой изменения потенциальной энергии реакции определяются природой реагентов, однако последовательность стадий реакций сходна в широком интервале реакционной способности. Это позволяет обсуждать механизм, применяя понятие обобщенного электрофила E^+ .



Положительный заряд делокализован на оставшейся диеновой системе. Связи С–Н и С–Е располагаются в плоскости перпендикулярной плоскости бензольного кольца.



Возможно неспецифическое комплексобразование с π -электронной системой ароматического кольца. Этот комплекс не обязательно должен быть включен непосредственно в механизм замещения, поскольку π -комплекс может образовываться и в условиях, которые не ведут к дальнейшей реакции. Образование π -комплекса является как

правило быстрой обратимой реакцией. Для того чтобы реакция замещения прошла, необходимо образование σ -комплекса. В этом комплексе электрофил обязательно связан с определенным углеродным атомом ароматического кольца. На этой стадии уже определено место замещение по отношению к заместителям, находящимся в кольце. Образование σ -комплекса может быть обратимым. Превращение промежуточного σ -комплекса в продукт или обратно в исходные вещества зависит от легкости отщепления электрофила по сравнению с отщеплением протона. Для большинства электрофилов отщепление протона происходит гораздо легче (энергетически выгодно). В этом случае образование σ -комплекса практически необратимо. Образование σ -комплекса является обычно, но не всегда, стадией, определяющей скорость всей реакции электрофильного замещения в ароматическом ряду.

Возможно, отщепление протона является лимитирующей скоростью процесса? Как было показано экспериментально «дейтерированный» и «тритированный» бензол реагируют с той же скоростью, следовательно, отщепление протона не лимитирует скорость всего процесса.

Наконец, может существовать π -комплекс, включающий ароматическое кольцо и уходящий электрофил.

Таким образом определяющим интермедиатом для относительной реакционной способности и эффектов ориентации является σ -комплекс.

Легкость протекания реакций электрофильного замещения определяется двумя факторами:

1. Электронной плотностью в бензольном ядре.
2. Агрессивность электрофильного реагента.

Электрофильной частицей могут быть



их генерирование будем рассматривать в каждом конкретном случае.

В отличие от незамещенного бензола в замещенных бензолах электронная плотность распределена в цикле неравномерно.

Чем богаче электронной плотностью будет ароматическое ядро, тем легче будет протекать реакция. Классификация заместителей на активирующие или орто-пара-направляющие и дезактивирующие или мета-направляющие известна с 1870 года. Причины такого влияния заместителей стали понятны после того как были развиты представления об электронных взаимодействиях и теории резонанса.

Хотелось бы сразу привести современную классификацию ориентантов, а затем уже углубляться в механизм их влияния.

<i>орто-, пара-ориентанты активирующие ядро</i>	<i>орто-, пара-ориентанты дезактивирующие ядро</i>	<i>мета-ориентанты дезактивирующие ядро</i>
–ОН	–CH ₂ Cl	–CF ₃ (трифторид)
–O [–]	–F	–CCL ₃ (трихлорид)
–OR	–Cl	–SO ₃ H
–OC ₆ H ₅	–Br	–COOH

$-\text{NH}_2$	$-\text{Y}$	$-\text{COOR}$
$-\text{NR}_2$	$-\text{CH}=\text{CHNO}_2$	$-\text{CONH}_2$
$-\text{NHCOCH}_3$		$-\text{CHO}$
$-\text{алкил (CH}_3-)$		$-\text{C}\equiv\text{N}$
$-\text{арил (C}_6\text{H}_5-)$		$-\text{NO}_2$
		$-\text{NH}_3^+$
		$-\text{NR}_3^+$
		$-\text{PR}_3^+$

Правило Големана и Бельштейна.

Так как ориентанты первого рода облегчают замещение, то в случае несогласованной ориентации двух заместителей место третьего в бензольном кольце обычно определяется влиянием того из заместителей которое является ориентантом первого рода. Если оба заместителя принадлежат к одному и тому же типу, то преобладающее направление замещения определяется тем из них, влияние которого сильнее (правило Бельштейна).

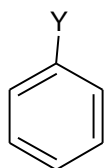
Ряды Големана.

На основании экспериментального материала такого рода выведены ряды ориентирующей силы:

I рода $\text{OH} > \text{NH}_2 > \text{галоиды} > \text{CH}_3$
 II рода $\text{COOH} > \text{SO}_3\text{H} > \text{NO}_2$

Случаи 100% орто-пара-ориентации и 100% мета-ориентации довольно, обычно образуется смесь трех изомеров с преобладанием орто- и пара изомеров для ориентантов I рода и мета изомеров в случае ориентантов II рода.

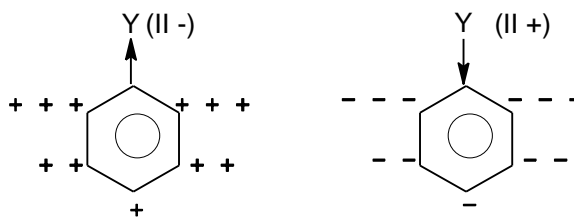
Разберемся в распределении электронной плотности в молекулах замещенных бензолов.



Для того чтобы разобраться в реакционной способности селективного протекания реакции электрофильного замещения (РЭЗ), надо учитывать два аспекта:

1. Статистическое состояние реагирующей молекулы.
2. Выгодность образования каждого из возможных σ -комплексов возникающих в момент реакции.

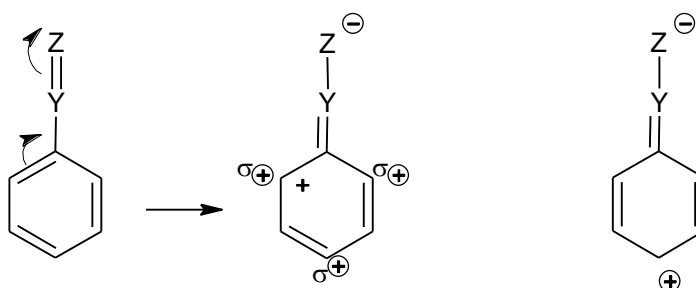
Заместитель Y оказывает по двум направлениям Y -эффект (индукционный) – передача влияния по σ -связям. Может иметь знак «-» и «+». Затухает по цепи атомов углерода.



Все это сугубо качественная вещь. Например $-Y$ -эффект фтора практически не сказывается в пара месте.

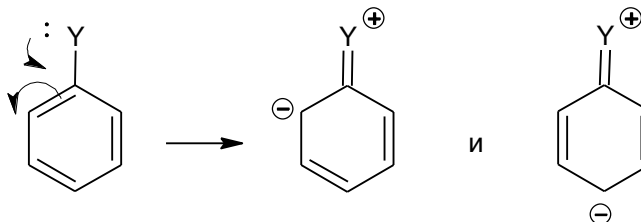
Мезомерное влияние связано с перемещением подвижных π -электронов (кратность систем, например, групп) p -электронов (гетероатомы с неподеленной электронной парой).

$-M$ -эффект:



Крайний случай не реализующийся в действительности, если Y –углерод, Z –азот $-C\equiv N$.

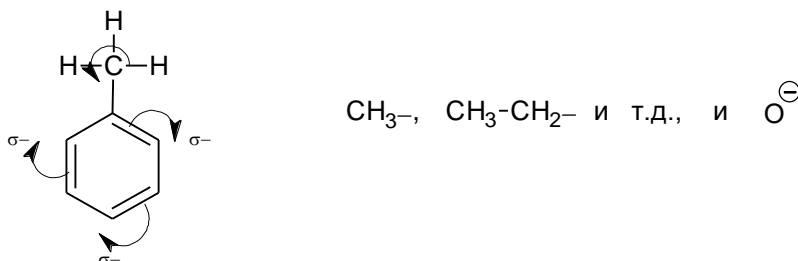
$+M$ -эффект – чаще всего у атома непосредственно связанного с бензольным кольцом, имеющим неподеленные пары электроном.



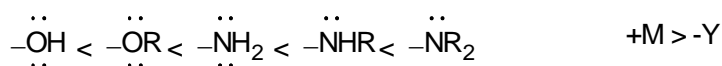
Таким образом, заместитель может как обеднять так и обогащать бензольное ядро в орто- и пара-состояние.

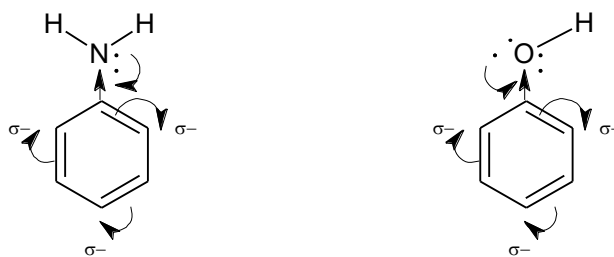
Рассмотрим в данном аспекте ориентанты I рода:

$+Y$ -эффект – у алкильных групп.



$+M$ и $-Y$ -эффект.



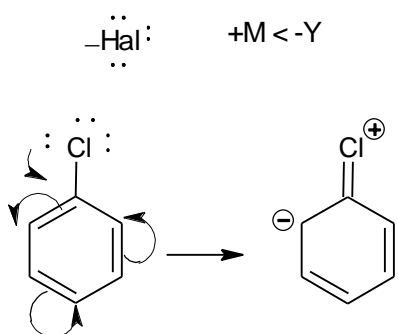


-Y-эффект у этих групп обусловлен тем, что электроотрицательность кислорода и азота выше, чем у углерода.

У азот содержащих заместителей +M-эффект выше, чем у кислород содержащих (по той же причине карбонильная активность амидов кислот меньше, чем в сложных эфирах и ангидридах).

Таким образом, электронная плотность в бензольном ядре возрастает в целом и в особенности в орто- и пара-положении.

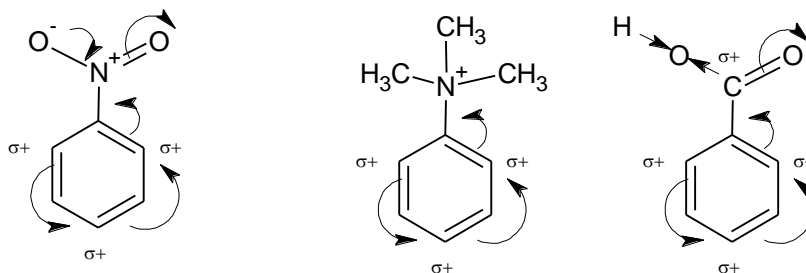
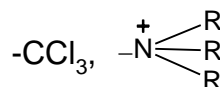
В галоидах:



В ароматических галоидопроизводных смещение наблюдается только в σ -комплексе, если электрофильная частица E^+ вошла в орто- или пара-положение. Галоид подает свои пары электронов только тогда, когда их с него потребуют. В этом случае атом галоида будет участвовать в рассредоточении положительного заряда, но так как у галогена $-Y > +M$ следовательно ароматическое ядро обеднено и реакции замедляются.

Прода

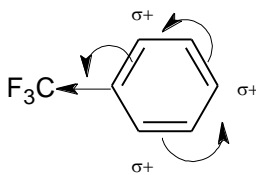
Как правило у заместителей -Y и -M или только -Y для



Наблюдается уменьшение электронной плотности в бензольном кольце в целом и особенно в орто- и пара-положении, так как с бензольным кольцом связан атом несущий частичный или полный положительный заряд.

-Y-эффект потому что, на атоме $C^{\sigma+}$.

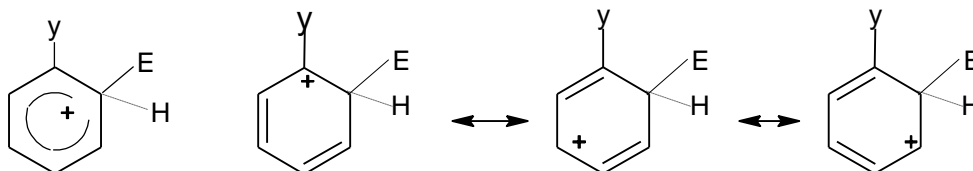
Более сложным случаем является бензотрифторид и бензотрихлорид сильный $-Y$ CF_3 и CCl_3 связан не с наличием ионного центра, а с накоплением сильно отрицательных атомов при одном атоме углерода, который при этом имитирует ионный центр.



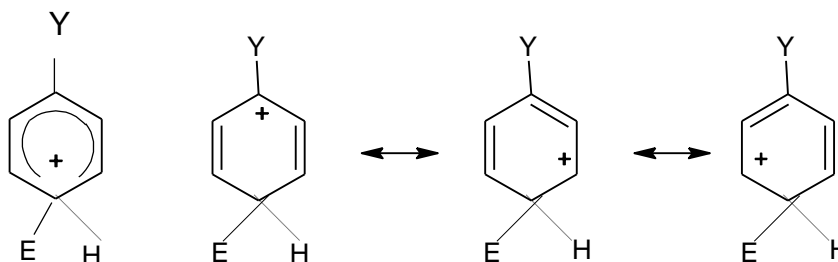
А как будет дело в реагирующей молекуле субстрата.

Рассмотрим распределение электронной плотности в момент реакции электрофильного замещения.

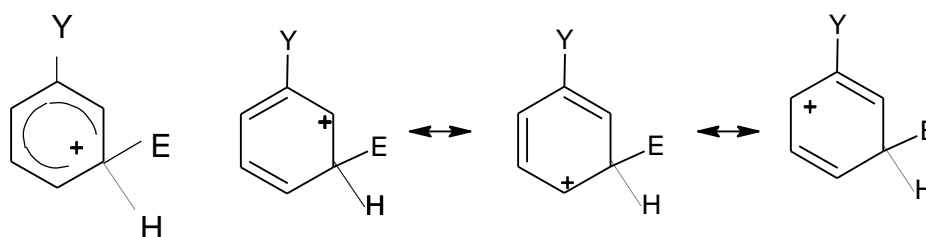
орто-



пара-



мета-



Причины влияния заместителей стали понятнее с развитием представлений об электронных взаимодействиях и теории резонанса.

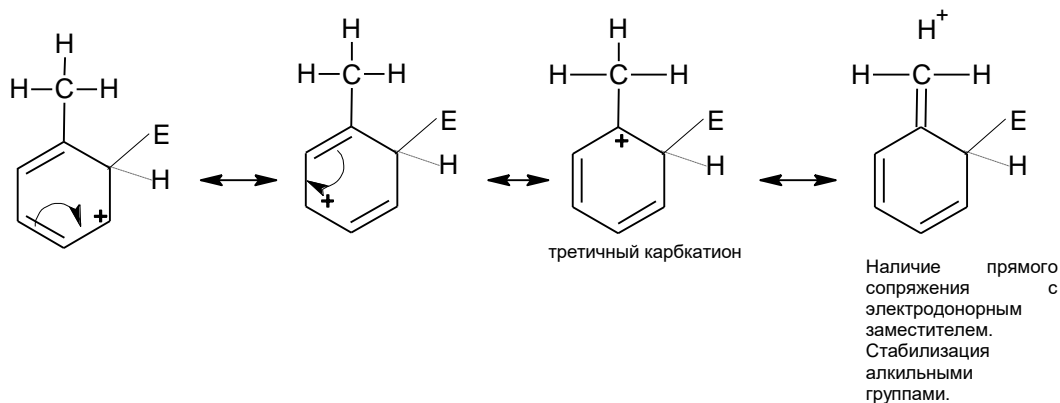
Рассмотрим активирующие орто-пара направляющие, которые могут служить донорами электронов и стабилизировать электродефицитное переходное состояние, ведущее к образованию σ -комплекса. Алкильные группы и заместители, содержащие неподеленную электронную пару у атома непосредственно связанного с ядром. Они могут селективно стабилизировать переходное состояние, ведущее к продуктам o - и p -замещения. Этот эффект является результатом электродонорных свойств заместителя, и

его можно отразить в виде резонансных структур, показывающих подачу электронов кольцу.

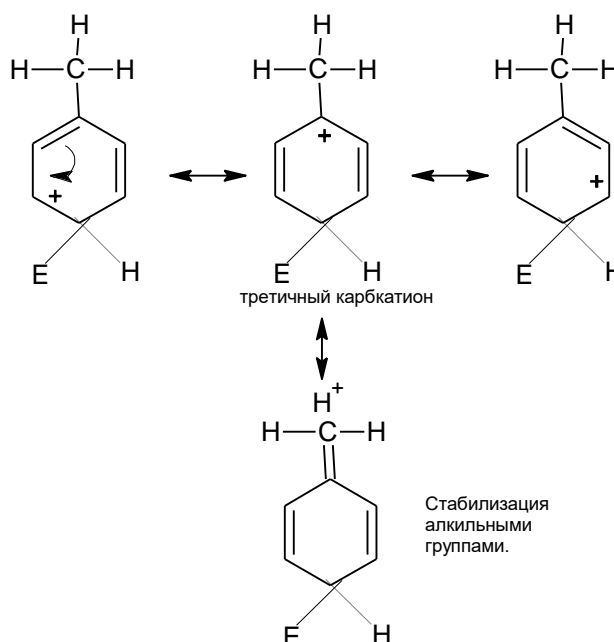
Напишем три типа резонансных структур описывающих электронную делокализацию в интермедиатах образующихся при орто-, пара- и мета-атаке.

Стабилизация алкильными группами:

орто-

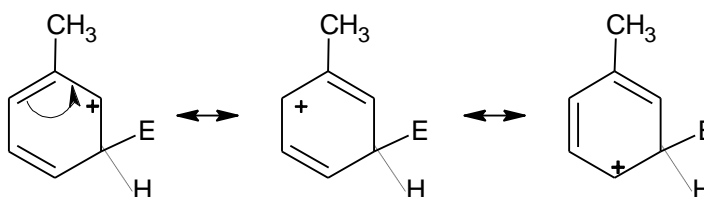


пара-

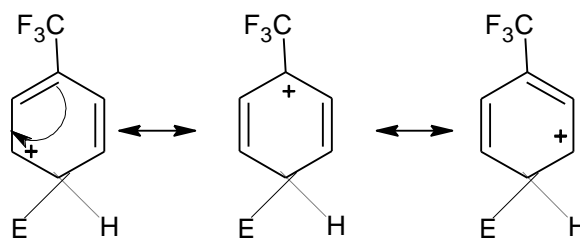


Образующиеся третичные радикалы более стабильны, чем вторичные.

мета-

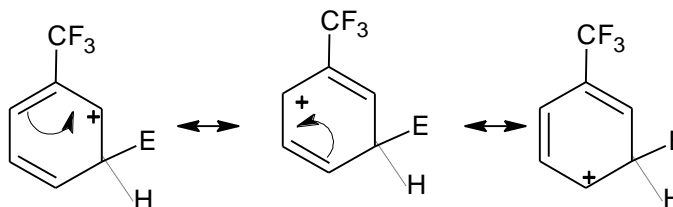


В *мета*- σ -комплексе отсутствует прямое сопряжение с электронодонорными заместителями, и как следствие мы не можем говорить о стабилизации.



сильно дестабилизирован

мета-

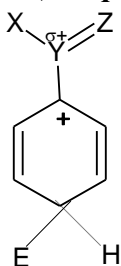


слабо дестабилизирован

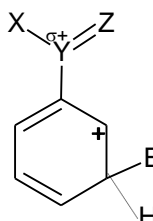
Атака в мета-положение приводит к более стабильным интермедиатам.

Домашнее задание: привести конкретные примеры для нижеследующих форм дестабилизации.

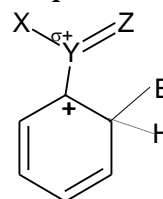
Дестабилизация кратными связями, объединенными электронами:



сильно дестабилизирован

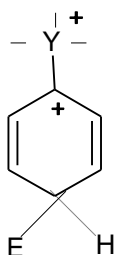


слабо дестабилизирован

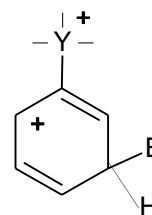


сильно дестабилизирован

Дестабилизация электроотрицательными гетероатомами не имеющими неподеленных пар:



сильно дестабилизирован



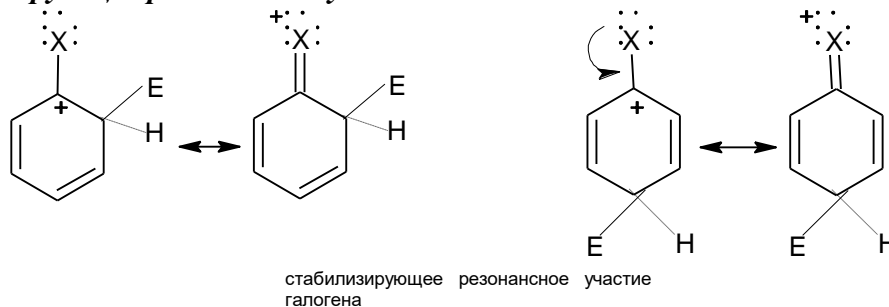
слабо дестабилизирован

Некоторые заместители, такие как хлор и бром замедляют скорость реакции, но тем не менее направляют входящий электрофил в орто- и пара-положения. Это является результатом конкуренции между собой эффектами поля и резонанса.

Галогены более электроотрицательны, чем углерод. В результате оттягивания ими электронов, электронная плотность в кольце понижена, следовательно, реакционная способность по отношению к электрофилу уменьшена. Однако, поскольку гетероатом

имеет неподделенные пары электронов, то в орто- и пара- σ -комплексы стабилизированы по сравнению с мета- σ -комплексом и галогены выступают как орто-пара-ориентанты.

Стабилизирующее резонансное участие галогена:

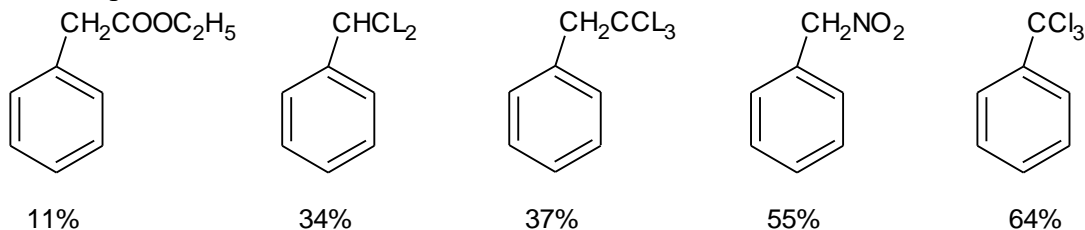


Нерезонансное взаимодействие с галогеном:



Домашнее задание: расписать для конкретного галогена.

Некоторые алкильные группы, несущие электроноакцепторные заместители, являются мета-ориентантами и дезактивируют кольцо. Пример для нитрования, указана степень *m*-нитрования.



В таких молекулах резонансная стабилизация орто- и пара- σ -комплекса включающая подачу электронов алкильной группой, нейтрализуется электроноакцепторным эффектом электроотрицательных заместителей в алкильных группах.

О соотношении орто-пара изомеров в продуктах реакции.

Так как имеют два орто-положения, одно пара- логично предполагать преобладание орто-изомеров.

Пространственные факторы.

1. Анализ данных показывает, что если в замещенном бензоле C_6H_5X размеры заместителя X будут возрастать, то должно затрудняться орто-замещение и улучшаться пара-замещение.

2. Второй фактор – размер вступающего заместителя. С его увеличением орто-замещение должно затрудняться.

Электронные факторы (на примере галоидов).

Чем более электроотрицателен галоид, тем более будут дезактивированы орто-положения. На углеродном атоме пара-положения расположенном дальше от галоида, эта дезактивация должна оказаться в меньшей степени. И как следствие.....

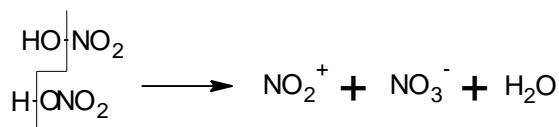
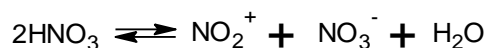
В общем случае существенным фактором, определяющим преимущественно образование параизомеров в различных реакциях электрофильного замещения, является то, что пара-замещение должно протекать с меньшей энергией активации, чем орто-замещение.

Если вспомнить переходное состояние при пара- и орто-атаке, то они подобны соответственно пара-бензохинону и *o*-хинону, а так как *p*-хиноны более устойчивы, то ясно что переходное состояние при пара атаке осуществляется легче.

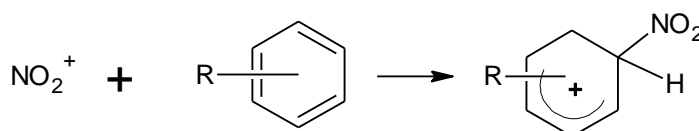
Нитрование.

Большое количество данных относительно кинетики реакций, изотопных эффектов и влияния структуры на реакционную способность позволили тщательно разобраться в стадиях нитрования ароматического соединения. Различают три стадии:

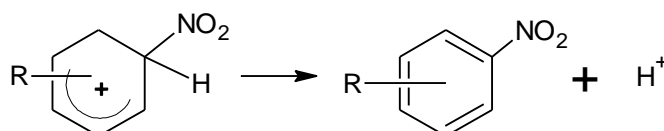
1. Образование электрофила:



2. Атака ароматического кольца:



3. Депротонирование:



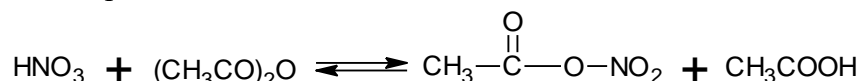
Определены условия, в которых каждая из двух первых стадий определяет скорость реакции. Третья стадия почти во всех случаях протекает быстро. Характерной особенностью кинетики реакции, в которых образование электрофила определяет скорость реакции, является отсутствие концентрации ароматического соединения в выражении скорости.

Обычно используют смесь азотной и серной кислоты. Считалось, что роль серной кислоты заключается в связывании образующейся воды, но скорость реакции нитрования определяется кислотностью среды, а не водоотнимающими свойствами. Прибавление пентоксида фосфора – водоотнимающее средство – не оказывает влияние на скорость. Водоотнимающие средства влияют на скорость в тех случаях, когда вода образуется в результате обратимой реакции. Нитрование – необратимая реакция.

Нитрирующим агентом может быть и азотная кислота, но она менее реакционноспособна, чем смесь азотной кислоты с серной. Еще в 1903 году Эйлер высказал мысль, что нитрирующей частицей является ион нитрония.

Нитрование можно проводить в органических реакциях: уксусная кислота и нитрометан. В этих случаях константа скорости нитрования часто имеет нулевой порядок по ароматическому субстрату и стадией определяющей скорость, является образование нитрирующей частицы, иона нитрония.

Нитрование удобно проводить раствором азотной кислоты в уксусном ангидриде. Образуется ацетил нитрат:



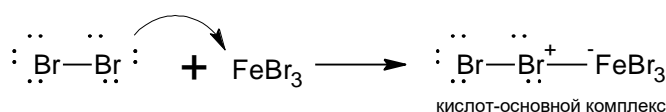
Можно использовать соли нитрония. Широко изучен фторборат нитрония и т.д.

Галогенирование.

Замещение водорода на галоген – важная реакция электрофильного замещения. Реакционная способность галогенов падает в ряду $Cl_2 > Br_2 > I_2$. Но они не единственны, многие реакции идут в присутствии кислот Льюиса, в этом случае активным агентом может быть комплекс галогена с кислотой Льюиса.

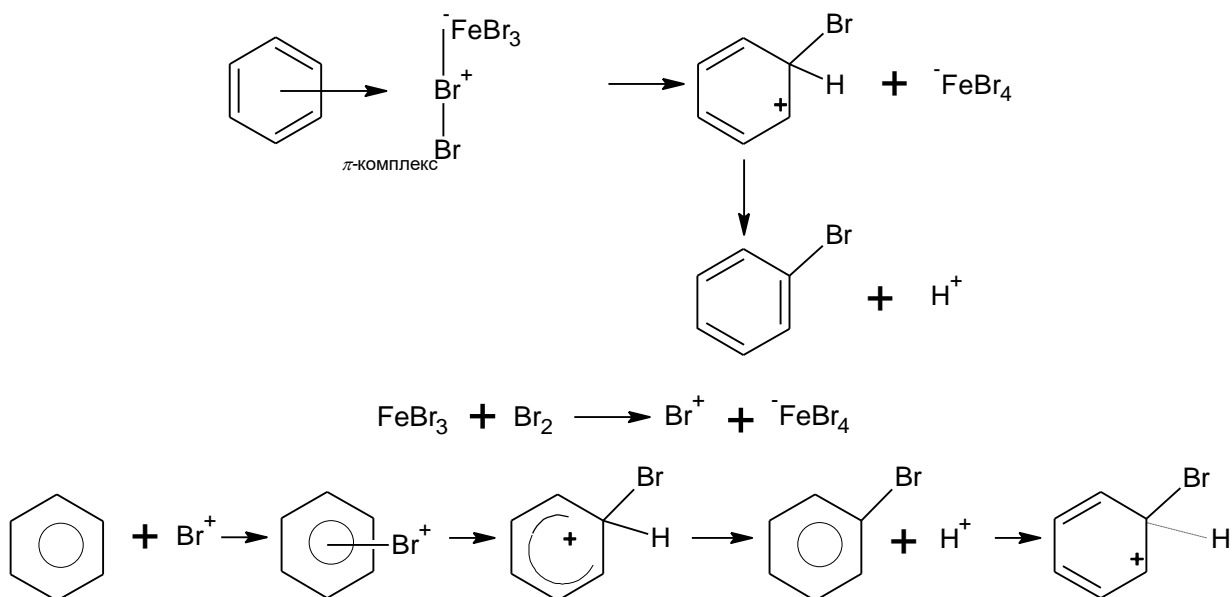
Гипогалокислоты $ClOH$, $BrOH$, IOH являются слабыми галогенирующими агентами, однако они становятся более реакционноспособными в кислом растворе.

Роль катализаторов ускоряющих, галоидирование заключается в облегчении гетеролитического разрыва связи в молекуле галоида и образовании активного галоидного агента.



Кислоты Льюиса играют роль протонного растворителя, облегчая разрыв связи $Hal-Hal$.

Связь $Br-Br$ поляризована, и он является более хорошим электрофилом.

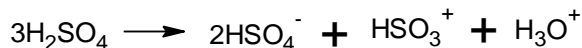
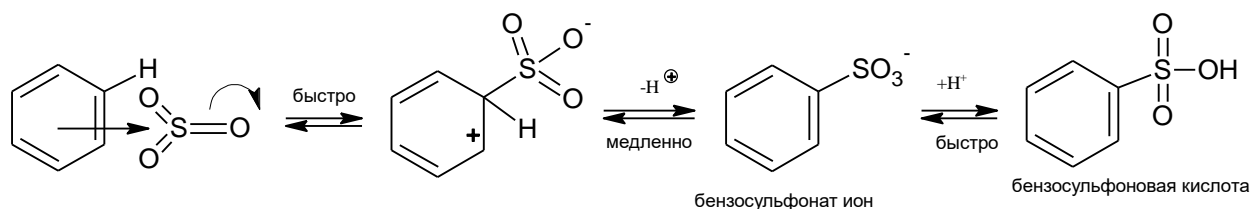


Побочный процесс – дибромирование, бром идет в орто- или пара-положение ($-Y > +M$).

Сульфирование.

Сульфирование протекает легко, бензол обрабатывают 5% олеумом.

Считается, что электрофильной частицей является SO_3 .



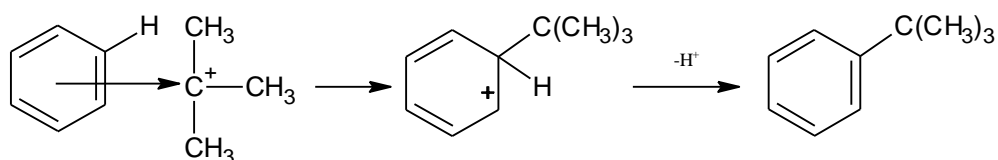
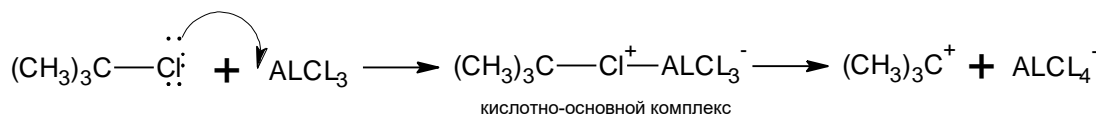
В качестве σ -комплекса не катион, а биполярный ион. Поэтому выталкивание протона осуществляется медленно. Гексадейтеробензол реагирует в 5-6 раз медленнее, следовательно, скорость всего процесса определяется реароматизацией (регенерация ароматической системы). Реакция недостаточно изучена.

Алкилирование.

Реакция Фриделя-Кравтса представляет собой наиболее общий метод прямого введения алкильной группы в ароматическое кольцо. Оно включает образование ароматического карбениевого иона или родственных частиц с электрофильным углеродом.

Наиболее общим методом получения этих электрофилов является реакция между алкилгалогенидами и кислотой Льюиса. Чаще используется AlCl_3 . Реакционная способность алкилгалогенидов изменяется в ряду:

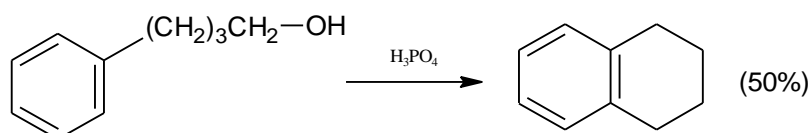
третичный > вторичный > первичный > метил.

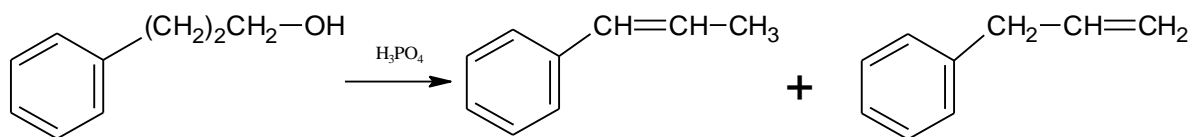


Источниками карбениевых ионов могут служить спирты в сильнокислой среде (H_2SO_4 и H_3PO_4). Алкилирование ароматических соединений спиртами катализируется BF_3 , AlCl_3 . Алкены также являются источниками карбениевых ионов. В качестве катализатора используют протонные кислоты Льюиса BF_3 и AlCl_3 .

Алкилирование по Фриделю-Кравтсу может протекать внутримолекулярно, в результате образуется новое кольцо. В таких реакциях шестичленное кольцо образуется легче, чем пятичленное.

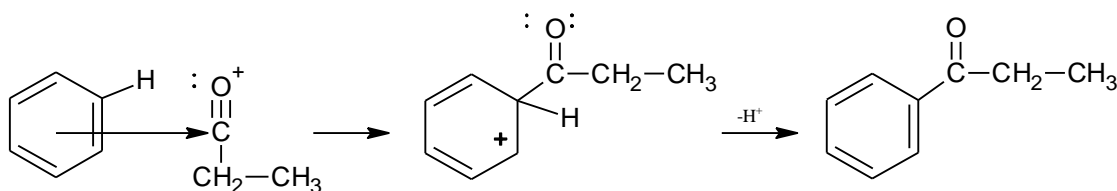
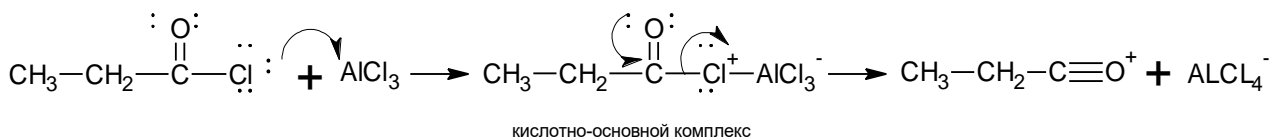
4-фенил бутанол-1 в фосфорной кислоте дает циклический продукт, а 3-фенил пропанол-1 в основном дегидрируется в алкен.



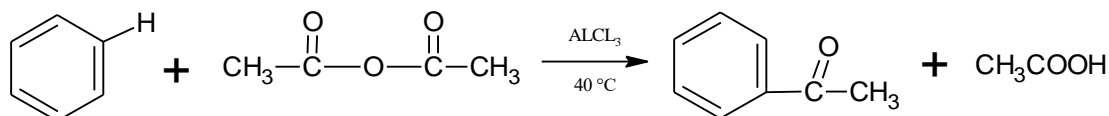


Ацилирование.

Обычно включает реакцию ацилгалогенида с катализатором – кислотой Льюиса (AlCl_3 , SbF_3 и BF_3). Иногда используют ангидриды кислот. Как и при алкилировании реакционноспособным интермедиатом может быть диссоциированный органический катион (ацилий катион) или комплекс хлорангирида и кислоты Льюиса.

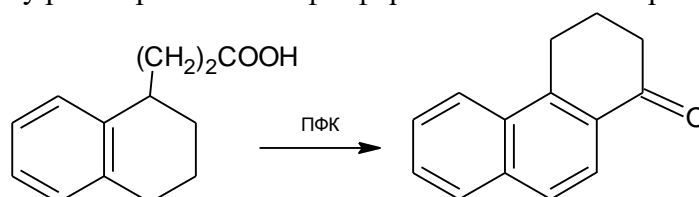


Ангидриды карбоновой кислоты также можно использовать.



Широко распространено внутримолекулярное ацилирование. Часто используют обычную реакцию Фриделя-Крафтса с участием ацилгалогенида и кислоты Льюиса, но существует альтернативный метод.

Карбоновую кислоту растворяют в полифосфорной кислоте и нагревают.

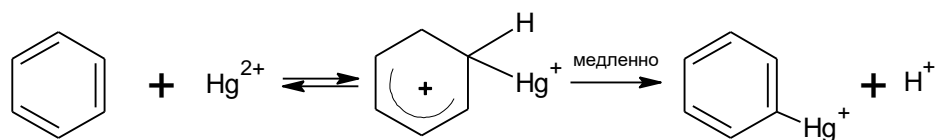


Вероятно, механизм этой реакции включает образование смешанного ангидрида карбоновой и фосфорной кислот.

Электрофильное металирование.

Ароматические соединения реагируют с солями ртути с образованием арилртутных соединений. В реакции проявляются эффекты заместителей, характерные для электрофильного замещения: она ускоряется электродонорными заместителями.

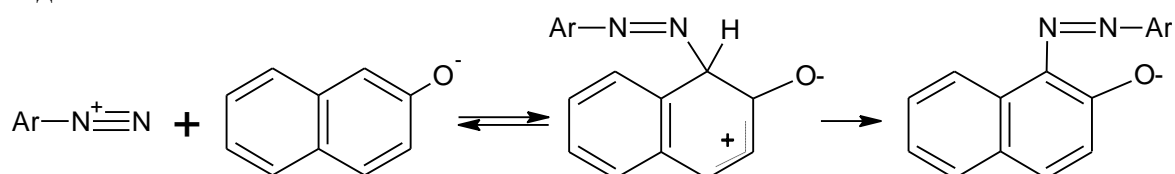
Меркурирование является одним из примеров электрофильного замещения, в которых уход протона из σ -комплекса является кинетической стадией. В реакции обнаруживается изотопный эффект $K_H/K_D=6$. Это означает, что должно происходить обратимое образование σ -комплекса.



В обычных условиях реакции меркурирования присутствуют несколько меркурирующих реагентов. Обычно считают, что реагирующими частицами являются ионные пары, образованные Hg^{2+} или ^+HgX .

Реакции сочетания с диазосоединениями.

Среди реагентов, которые классифицируются как слабо электрофильные, наиболее изученными являются ионы диазония. Они реагируют только с ароматическими соединениями, имеющими электродонорные заместители: продуктами реакции являются азосоединения.

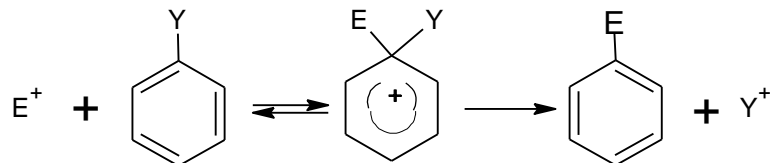


Ионы арилдиазония образуются при диазотировании ароматических аминов. Они устойчивы в растворе только при температуре близкой к комнатной или ниже, что дополнительно ограничивает диапазон соединений, способных реагировать с ионами диазония.

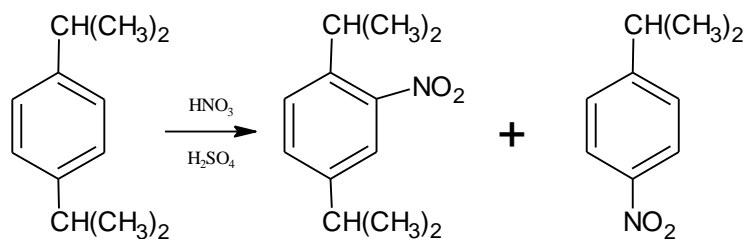
Особенностью механизма является то, что в определенных случаях стадией определяющей скорость реакции является потеря протона.

Замещение других групп (кроме водорода).

Общий механизм электрофильного замещения предполагает, что можно заместить не только водород, если электрофил атакует уже замещенный атом углерода. Замещение у атома, уже имеющего заместитель, названо ipso-замещением и наблюдалось в ряде случаев. Легкость ухода заместителя зависит от его способности принять положительный заряд. Этот фактор определяет, какая частица удаляется из σ -комплекса при ароматизации: уже имеющийся заместитель или вновь вступающий электрофил.



Одним из наиболее часто встречающихся примеров замены заместителя является отщепление сильно разветвленных алифатических групп. Алкильная группа удаляется в виде карбениевого иона, поэтому наиболее легко идет отщепление третичных алкильных групп. Нитрование изопропил и третбутил замещенных ароматических соединений приводит к продуктам дезалкилирования.



Нуклеофильное замещение.

Для осуществления данного типа реакции необходимы определенные условия.

1. Наличие электроноакцепторных заместителей углерода.
2. Очень жесткие условия реакции.

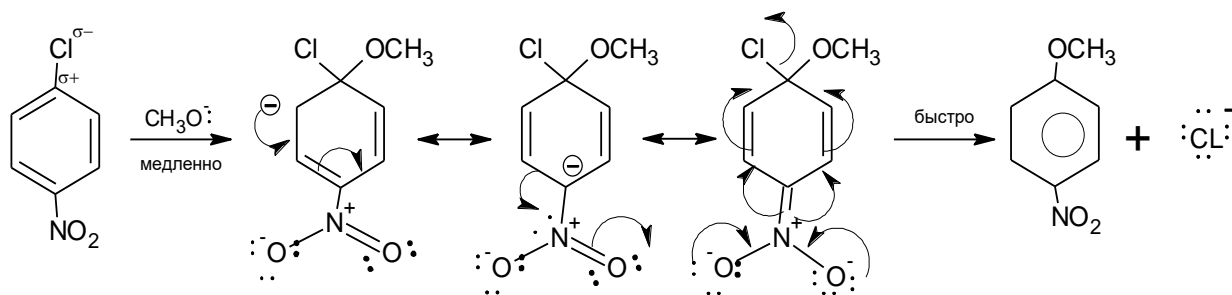
Реакции осуществляются как по S_N1 , так и S_N2 (первого и второго порядка).

Различают два механизма реакции нуклеофильного замещения.

1. Присоединение – отщепление.
2. Отщепление–присоединение.

Наиболее изучены реакции замещения галоида под действием нуклеофильных реагентов. На первой стадии образуется продукт присоединения к ароматическому циклу, стабилизированный в следствии делокализации заряда с участием $-R$ заместителя или

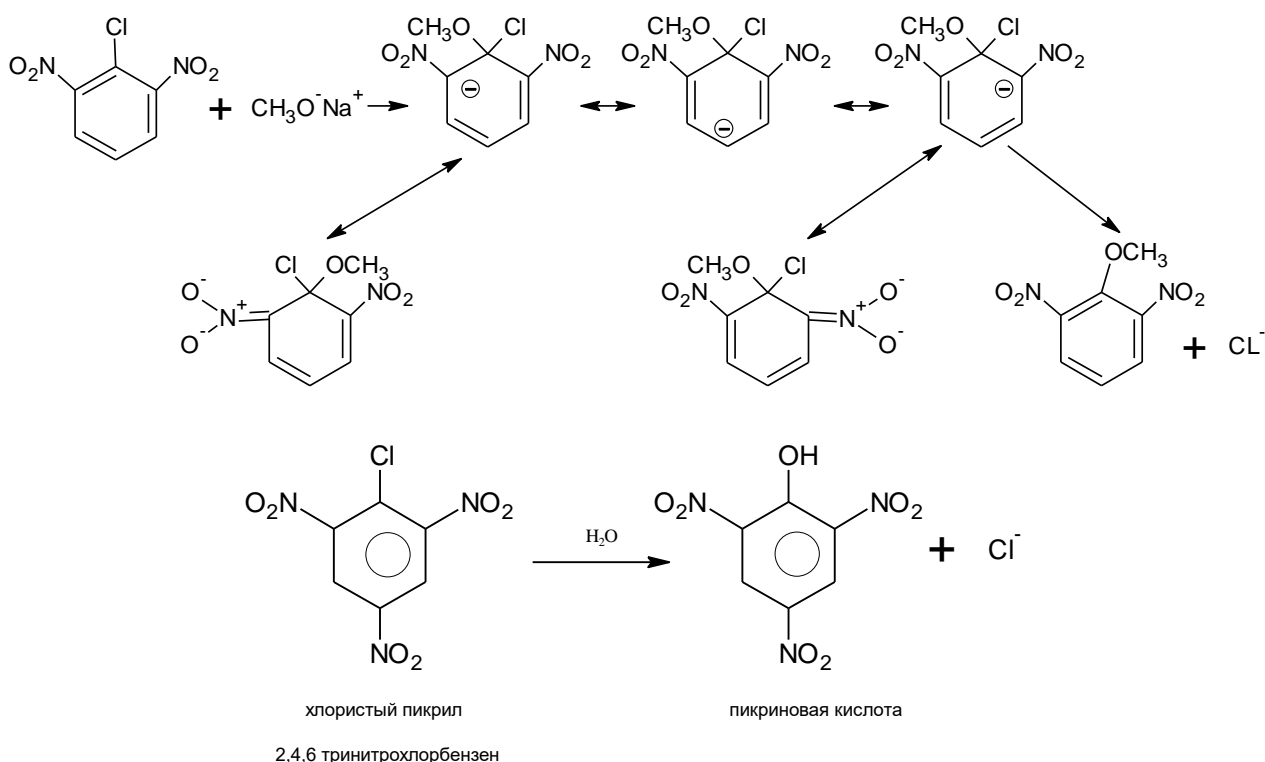
гетероатома



КП Мейзенгеймера

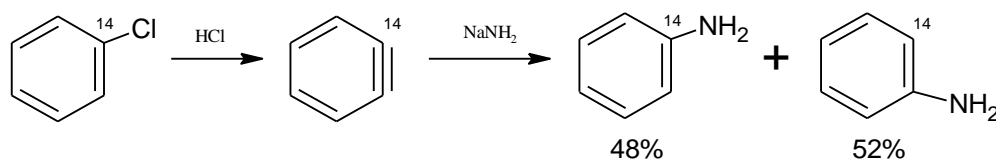
 S_N2

Особенно легко протекает нуклеофильное замещение в ароматическом ядре, если в сопряженных положениях к электроотрицательной уходящей группе расположены несколько $-R$ заместителей.

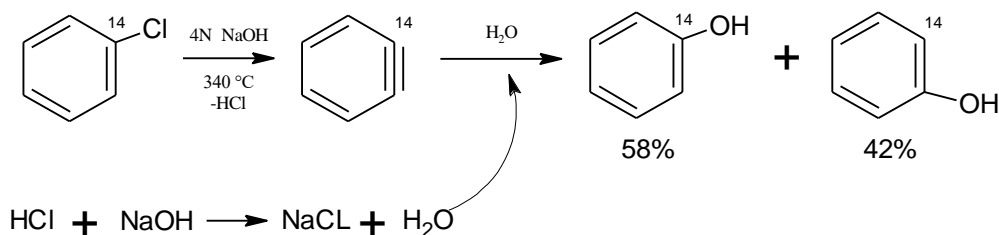


Реакция нуклеофильного замещения протекающая через стадию образования дегидробензола.

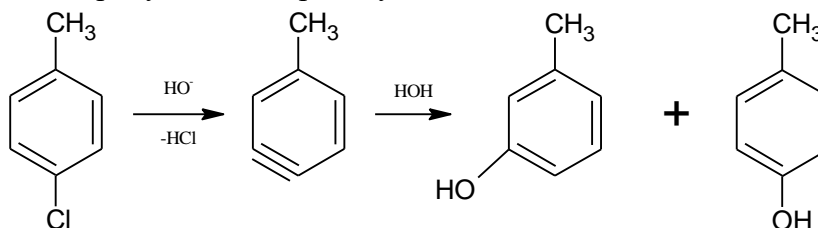
В 1953 году Робертс установил, что при действии амида калия на хлорбензол, меченый радиоуглеродом C^{14} , образуется приблизительно в равных количествах анилина, меченные в положении 1 и 2. Исследуя полученные результаты, авторы, пришли к выводу, что первоначально из хлорбензола отщепляется HCl и образуется дегидробензол, а затем присоединяет по кратной связи молекулу амида калия.



Доказано, что процесс промышленного получения фенола из хлорбензола также идет через стадию дегидробензола.

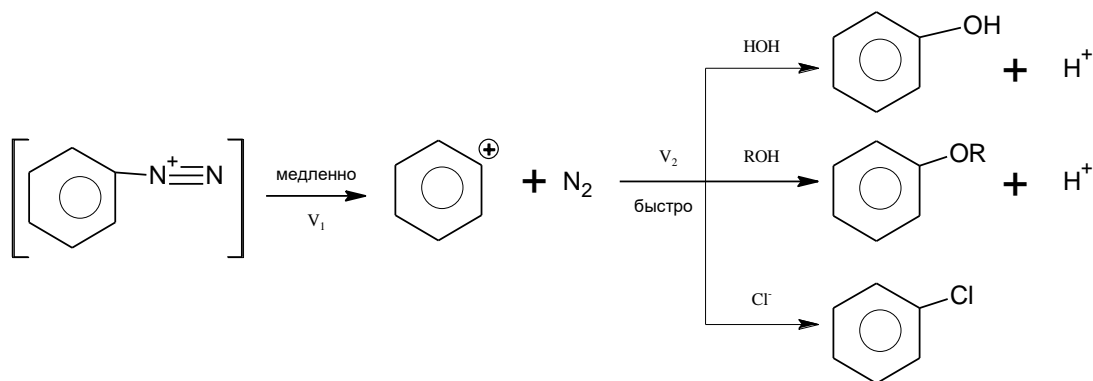


Любой из трех изомерных хлортолуолов при гидролизе превращается в смесь крезолов одинакового состава. Очевидно, что и в этом случае реакция протекает через общий промежуточный продукт – дегидротолуол.



Реакции нуклеофильного замещения протекающие по мономолекулярному механизму.

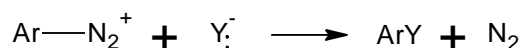
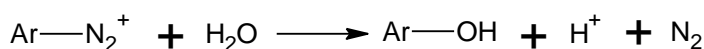
К ним относится разложение катионов арилдиазония. Медленной стадией определяющей скорость реакции является разрыв связи углерод–азот в катионе арилдиазония.



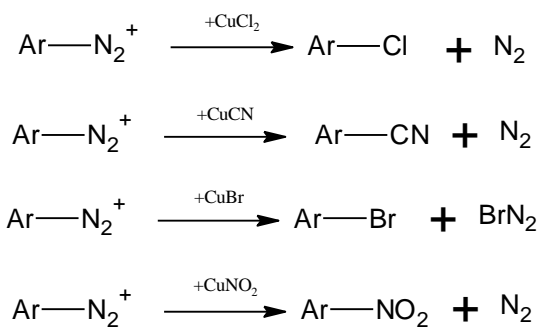
$$V = V_1 + V_2 \quad (V_2 - \text{можно не учитывать})$$

Во вторую быструю стадию реакции арил-катион реагирует с нуклеофильным реагентом, образуя конечный продукт.

Вода всегда присутствует в реакционной среде. Поэтому все остальные нуклеофилы должны конкурировать с молекулами воды. Поскольку электрофильный центр в арильном катионе относится к числу мягких, эту конкуренцию успешно выдерживают достаточно мягкие нуклеофилы, например иодид-ион.



Более жесткие неспособны конкурировать с молекулами воды. Они способны к реакции замещения, если пользоваться методикой Зандмеера, применяя в качестве катализаторов соли одновалентной меди.



Методом Зандмеера можно получить не специфические ароматические соединения (не получающиеся при реакциях электрофильного замещения).

Механизм не соответствует S_N1 высказывается мнение, что Cu^+ играет роль окислительно-восстановительного катализатора в качестве промежуточного продукта образуется свободный радикал $\text{Ar}\cdot$.

Галогенопроизводные.

Галогенпроизводные можно рассматривать как продукты замещения в углеводородах одного или нескольких атомов водорода атомами галогенов. В соответствии с этим могут существовать предельные и непредельные, моно- и полигалогенпроизводные.

Номенклатура.

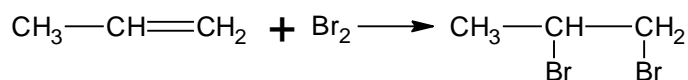
Название галогенпроизводных по систематической номенклатуре образуют из названий соответствующих углеводородов, добавляя название галогена с цифрой, указывающей его положение в цепи. При наличии нескольких заместителей, боковые цепи перечисляются перед названием главной цепи, либо в порядке возрастания их сложности, либо в алфавитном порядке. Оба эти правила разрешены IUPAC.

	IUPAC	Женевская номенклатура	Полутривиальная, тривиальная
CH_3Cl	хлорметан	хлорметил	хлористый метил
$\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl}$	1,2-дихлорметан	1,2-дихлорэтан	хлористый этилен, этилен хлорид
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	2-хлор-2-метил бутан	2-хлор-2-метил бутан	

Получение.

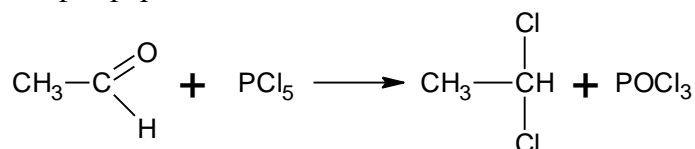
1.

- а. Моногалогенпроизводные получают из предельных углеводородов реакцией замещения водорода галогенами (см. реакции предельных углеводородов).
- б. Вицинальные дигалогенпроизводные можно получить присоединением галогенов к непредельным соединениям.



1,2-дибромпропан

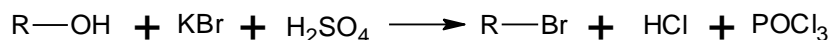
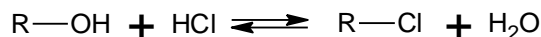
- в. Геминальные дигалогенпроизводные можно получить при реакции с галогенидом фосфора.



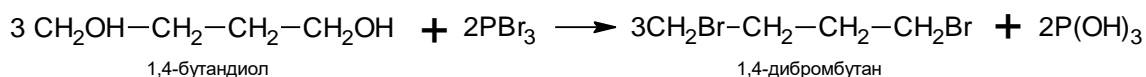
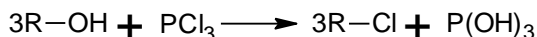
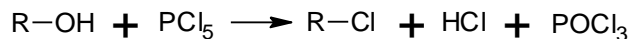
2. Из спиртов.

Часто, галогенпроизводные получают замещением гидроксильной группы спиртов на галоген.

а. Действием галогенводородов.



б. Галогенидов фосфора.

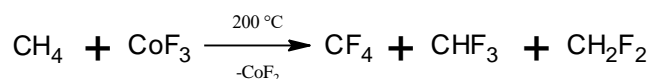


в. Хлористого тионила.



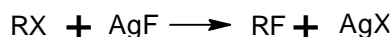
В общем, мы обсудили хлорирование и бромирование. Получить данными способами фтор и йодпроизводные невозможно.

1. Фторирование можно проводить посредством различных металфторидов (CoF_3 , MnF_3).

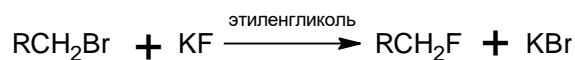


Образуются полифторалканы.

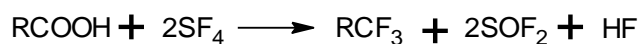
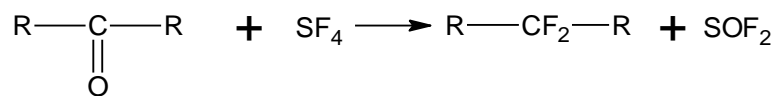
2. Монофториды можно получить реакцией алкилгалогенидов с некоторыми MeF (KF , AgF , HgF_2 , SbF_3 , CoF_3 и т.д.).



Когда эти реакции проводят в среде этиленгликоля, в котором растворимы оба галогенпроизводных.



3. Из карбонильных соединений.

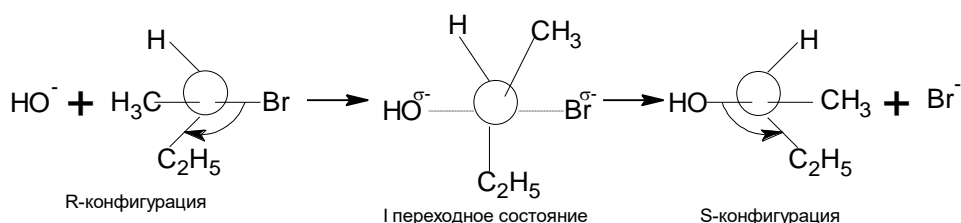


Данная реакция протекает синхронно как с участием субстрата, так и нуклеофильной частицы. Следовательно, данная реакция S_N2 (переходное состояние образуется двумя системами).

$$V = k [RCH_2Br][OH^-]$$

В данном случае, то есть в случае первичных алкилгалогенидов, скорость зависит как от концентрации субстрата, так и от нуклеофильного реагента.

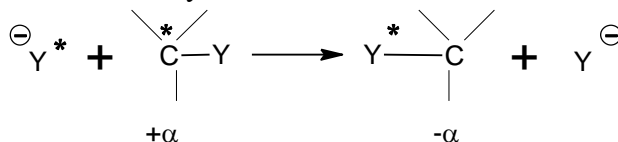
Установлено, что оптически активные галогенпроизводные при S_N2 претерпевают обращение конфигурации.



Возможны два переходных состояния: когда нуклеофил приближается с противоположной стороны и со стороны галогена. Какое из них более вероятно?

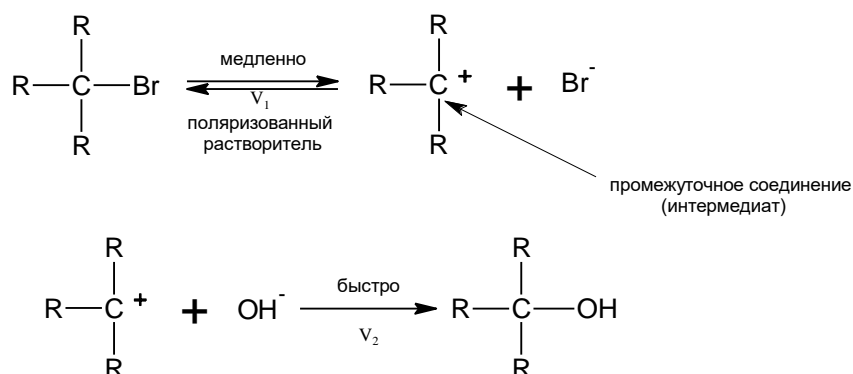


Реакция с меченым Y^* позволило установить данное.



Таким образом, установлено, что нуклеофил приближается с противоположной стороны атома галогена. Энергия такого переходного состояния (I) меньше, так как в этом случае будет меньше энергия отталкивания электронных пар связей $H-C$ и $H-Br$ (расположенных дальше). (Еще раз объяснится ниже.)

Нуклеофильное замещение третичных галогеналкилов протекает в две стадии.



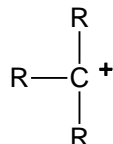
Стадией определяющей скорость замещения является I стадия в которой участвует одна молекула, поэтому реакция мономолекулярна S_N1 .

$$V = V_1 + V_2$$

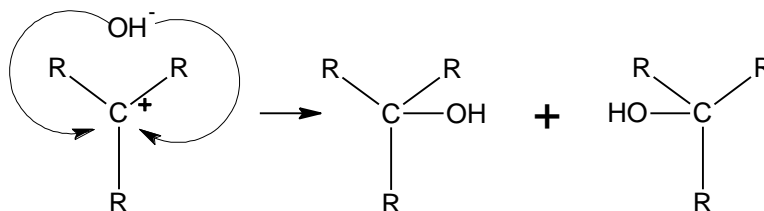
V_2 – можно пренебречь, следовательно:

$$V = k [R_3CBr]$$

Исследование стереохимии S_N1 реакций, показало, что реакция протекает с образованием рацематов. В первую очередь это доказывает тот факт, что в ходе реакции образуется карбокатион



в котором углеродный атом находится в sp^2 -гибридизированном состоянии и имеет плоскостное строение. Нуклеофильный реагент имеет возможность подойти к данной плоскости с обеих сторон и образовать как R так S изомеры. Таким образом, по S_N1 механизму образуется смесь рацематов.



Таким образом, скорость и механизм нуклеофильного замещения в алкилгалогенидах определяется четырьмя факторами:

1. *Природой радикала (субстрата).*



Если радикал третичный, то реакция протекает по S_N1 механизму. Если радикал первичный или нулевой, то реакция протекает по S_N2 механизму. Если радикал вторичный возможны оба механизма в зависимости от условий реакции.

2. *Природа растворителя.*

В полярных растворах реакция протекает преимущественно по S_N1 механизму, тогда как в неполярных растворителях по S_N2 .

3. *Природой уходящей группы.*

Бром и йодпроизводные легче реагируют по S_N1 механизму, чем хлор и фторпроизводные.

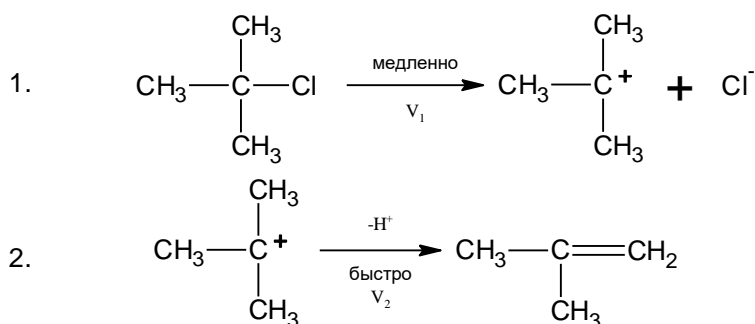
4. *Природа нуклеофильной группы, то есть природа входящей группы и температура.*

II. Реакции отщепления (элиминирования).

В данного типа реакциях возможны два механизма E1 и E2.

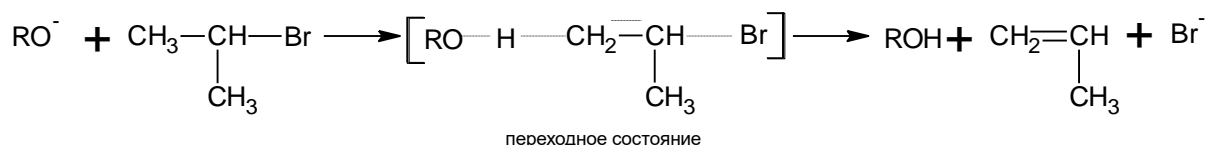
E1 протекает в два этапа.

$$V = k [(CH_3)_3Cl]$$



E2 – протекает в один этап.

$$V = k [\text{RO}^-][(\text{CH}_3)_2\text{CHBr}]$$



В случае более сложных систем, то есть когда есть возможность образования олефинов различного строения, важным является вопрос о факторах определяющих направление реакции отщепления.

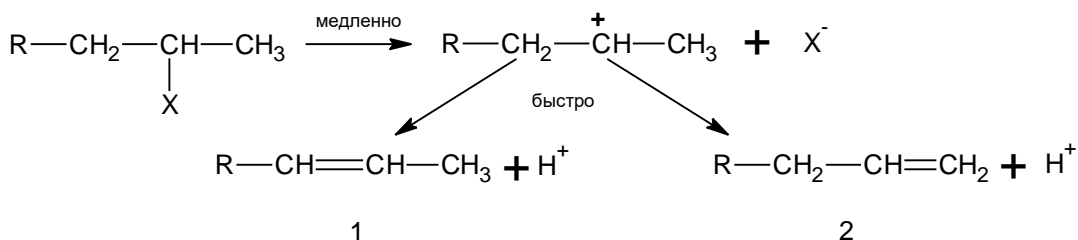
Имеются два эмпирических правила:

- Правило Зайцева:** при отщеплении галогеноводородов от галогеналкилов, водород уходит от наименее гидрогенизированного атома углерода. Можно сформулировать иначе: при превращении галоген алкила в олефин образуется наиболее алкилированный из двух возможных этиленов.
- Правило Гофмана:** при разложении четвертичных аммониевых оснований, образуется тот олефин, у которого ненасыщенные атомы углерода связаны с наименьшим числом алкильных групп (наименее алкилированный олефин).

Установлено, что правило Зайцева справедливо как для реакций, идущих по механизму E2, так и для реакций протекающих по механизму E1, в то время как правило Гофмана выполняется только для реакций, протекающих по механизму E2. Разложение же четвертичных аммониевых оснований по механизму E1 происходит по правилу Зайцева.

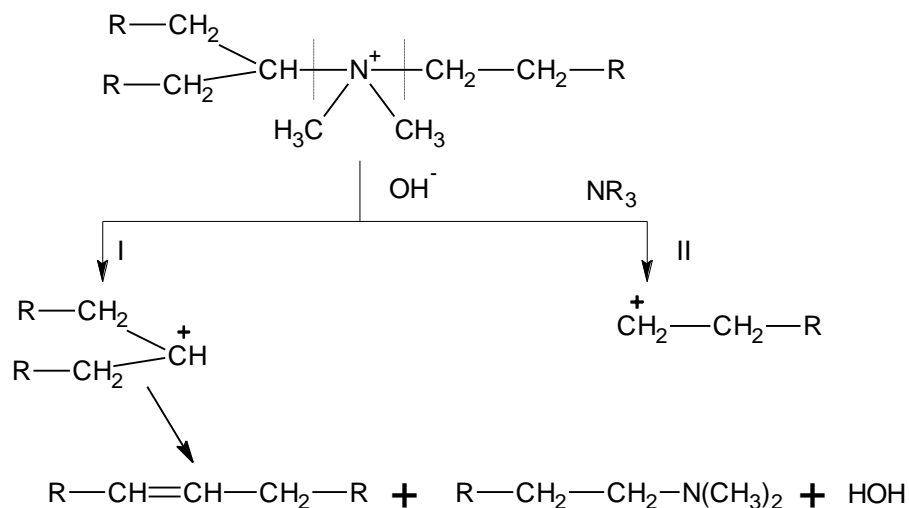
Приведем примеры и разберемся:

В случае E1 могут образоваться два олефина:



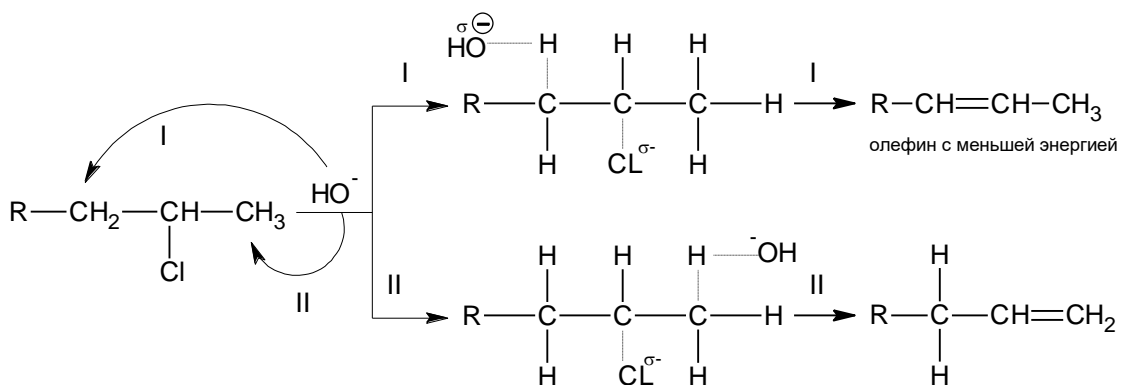
Олефин I в большей мере стабилизирован сопряжением α Н-С и С=С связей, чем олефин II, следовательно он обладает меньшей энергией (в I – минимум $3\sigma\pi$, во II – только две). Следовательно, протекает термодинамически выгодная реакция

При разложении четвертичных аммониевых оснований общего типа, по механизму E1 формально возможно образование двух катионов.



В катионе I положительный заряд сосредоточен в большей степени за счет взаимодействия этого заряда с σ -электронами α -СН связей ($4\sigma\pi$), а в II ($2\sigma\pi$).

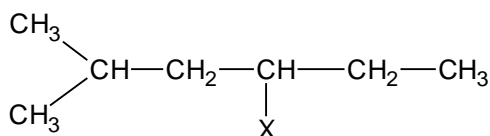
При отщеплении по E2 возможны два переходных состояния:



Энергия состояния I и II заметно не отличаются друг от друга, следовательно, направление реакции определяется термодинамическим фактором – энергией образующегося олефина.

Таким образом, при отщеплении HNaI от NaAlk должны получаться те олефины, которые имеют наибольшее количество α -водородных атомов относительно двойной связи ($\sigma\pi$ -сопряжений).

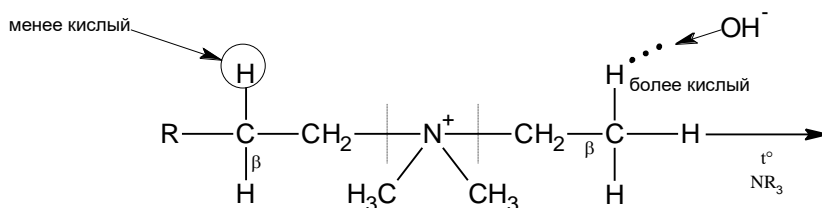
Домашнее задание:



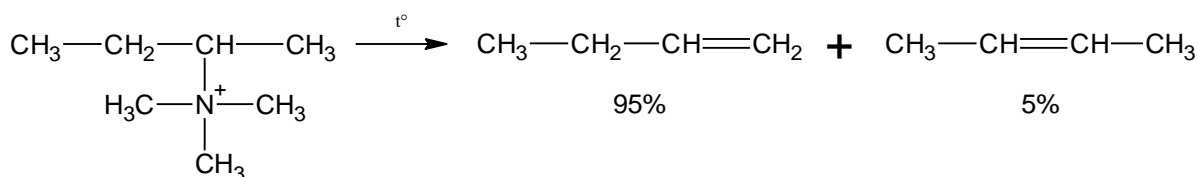
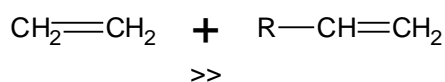
В случае реакции разложения ониевых соединений, протекающих по E2, природа электроноакцепторных факторов, определяющих направление реакции изучена недостаточно.

Важную роль, вероятно, в этом случае играют пространственные препятствия. В общем случае имеет место атака менее пространственно затрудненного β -положения.

Если реакция идет по правилу Гофмана, то отщепляется наиболее кислый



Из пяти β -водородных атомов два атома заметно менее кислы вследствие положительного индукционного эффекта R-.

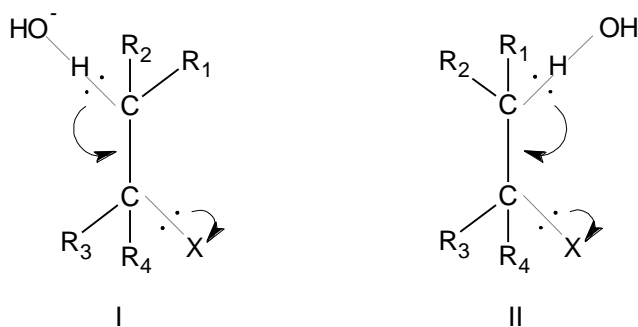


Используют для получения олефинов с концевой двойной связью.

Как же стереохимия процесса E_2 ?

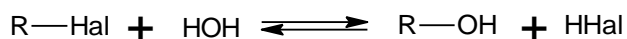
Установлено, что если реакция идет по бимолекулярному механизму E_2 , то происходит транс-отщепление. Почему? Объяснение этого правила может быть дано на основании рассмотрения соответствующих переходных состояний.

Для систем со свободным вращением вокруг связи C-C возможно возникновение двух переходных состояний.

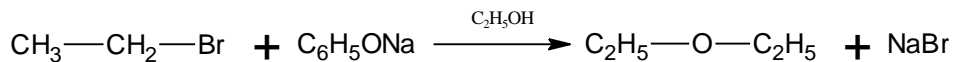


Энергия активации, необходимая для достижения переходного состояния I и II, неодинаковы. В I-ом она меньше, так как в этом случае будет меньше энергия отталкивания электронных пар связей C-X и C-H (расположенных дальше друг от друга сравнительно с переходным состоянием II) следовательно, E_2 – транс-отщепление. Аналогичная картина наблюдается в случае S_N2 , где из двух возможных переходных состояний:

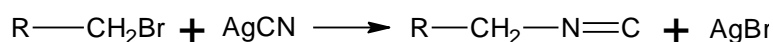
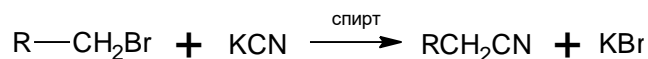
В первую очередь получают спирты различного строения (механизмы мы рассмотрели ранее).



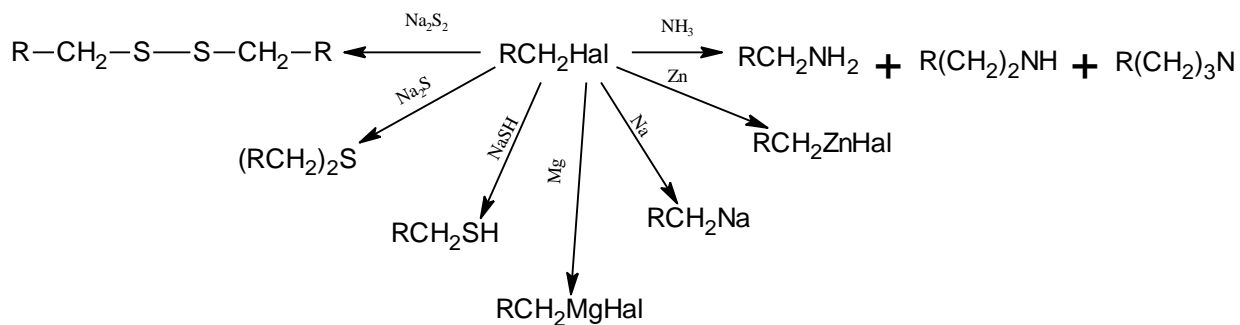
В среде соответствующих спиртов при реакции с алкоголятами, возможно, получить простые эфиры.



При реакции с цианидами различных металлов возможно получение нитрилов и изонитрилов.



Алкилгалогениды, используют в реакциях с сульфидами, образуют меркаптаны, сульфиды, дисульфиды и так далее, с аммиаком для получения различных аминов, в реакциях с металлами (Zn, Na, Mg) образуя металлоорганические соединения.



Спирты.

Спиртами – называют гидроксильные производные углеводов.
(Структурный анализ)

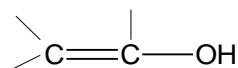
Номенклатура.

Спирты могут быть предельными и непредельными. Атомность спиртов определяется числом гидроксильных групп (-ОН). Наличие одной, двух, трех и т.д. гидроксильных групп в молекуле обозначаются окончаниями -ол, -диол, -триол и т.д. Менее распространено использование приставок: перед названием скелетоводорода, согласно женеvской номенклатуре – окси-.

Соединения, содержащие только гидроксильную группу, классифицируют следующим образом. Если гидроксильная группа связана с атомом углерода в первом валентном состоянии, такие соединения называют спиртами. В соответствии с числом гидроксильных групп в молекуле, спирты подразделяют на одно-, двух-, трехатомные и т.д. (многоатомные). Двухатомные спирты называют также гликолями, трехатомные – глицеринами. Однако обычно глицерином называют 1,2,3-пропантриол (1,2,3-тригидроксипропан). Для четырех-, пяти-, шестиатомных спиртов приняты соответствующие названия: тетраины, пентины, гексины.

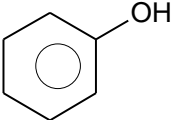
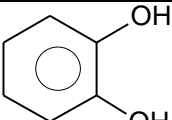
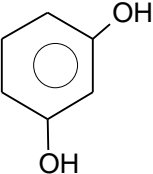
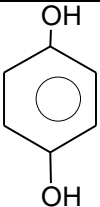
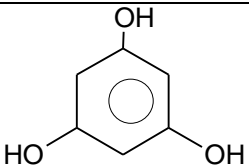
В зависимости от того каков атом углерода связанный с гидроксильной группой – различают первичные, вторичные и третичные спирты. Соединения, содержащие гидроксильную группу непосредственно связанную с атомом углерода, входящим в состав ароматического цикла, именуется фенолами. По аналогии с соответствующими спиртами различают одно-, двух-, трехатомные фенолы. Для гидроксипропана, указано в качестве систематического названия- фенол.

Соединения, в которых гидроксильная группа связана с атомом углерода, участвующим в образовании двойной связи, называются енолами. Для них характерен структурный фрагмент.



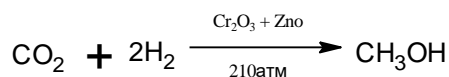
В рациональной номенклатуре все одноатомные спирты рассматриваются как продукты замещения метанола, причем для него в этом случае используется название карбинол.

Тривиальная номенклатура одноатомных спиртов строится из названия соответствующего радикала и слова *спирт* и *алкоголь*. В случае двухатомных спиртов к названию соответствующего двухатомного радикала добавляется слово *гликоль*.

CH_3OH	метанол, карбинол, метиловый спирт
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	2-пропанол, пропанол-2, диметилкарбинол, изопропиловый спирт
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2-метил-2-пропанол, 2-метил пропанол-2, триметилкарбинол, трет- бутиловый спирт
$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	1,2-этандиол, этандиол-1,2, этиленгликоль
$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	1,3-пропандиол, пропандиол-1,3, триметилгликоль
$\begin{array}{c} \text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	1,2,3-пропантриол, пропантриол-1,2,3, глицерин
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OH}$	этенол, виниловый спирт
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$	2-пропен-1-ол, пропен-2-ол-1, винилкарбинол, аллиловый спирт.
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{OH}$	фенилметанол, фенилкарбинол, бензиловый спирт
	гидроксibenзол, фенол, оксibenзол, фенол
	<i>o</i> -дигидроксibenзол, <i>o</i> -диоксibenзол, пирокатехин
	<i>m</i> -дигидроксibenзол, <i>m</i> -диоксibenзол, резорцин
	<i>p</i> -дигидроксibenзен, <i>p</i> -диоксibenзол, гидрохинон
	1,3,5-тригидроксibenзен, 1,3,5- триоксibenзол, флороглюцин.

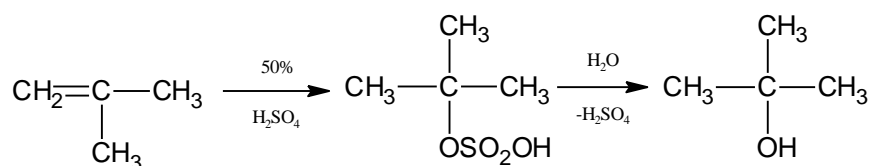
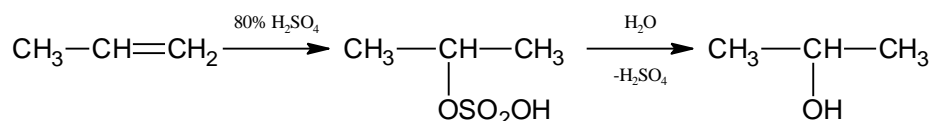
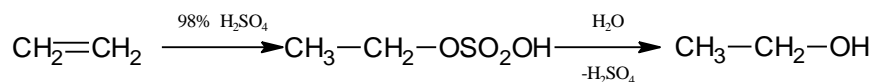
Получение.

1. Существуют различные промышленные способы получения спиртов. Метанол в отличие от остальных спиртов получают на основе CO_2 и H_2 . Процесс проводят в присутствии катализатора, при высокой температуре $350-400^\circ\text{C}$ и под давлением.

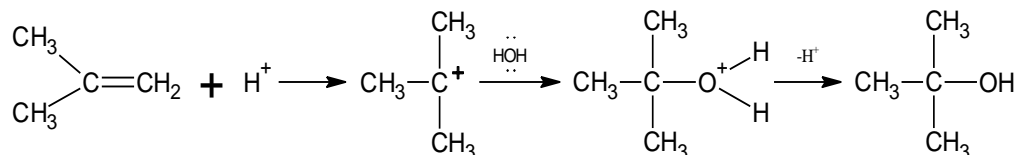
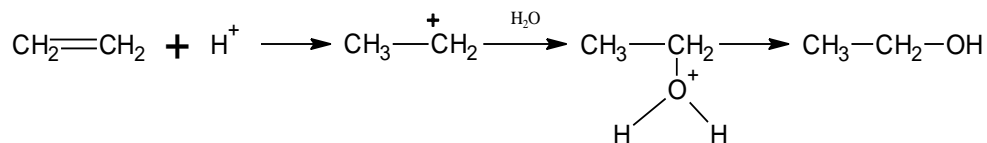


2. Иные спирты можно получить гидратацией соответствующих алкенов. Гидратация осуществляется двумя способами:

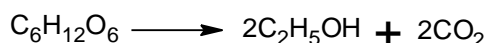
а. В присутствии серной кислоты, с образованием соответствующего алкилсульфаната промежуточного продукта. В зависимости от строения алкена, используют серную кислоту различной концентрации.



б. Прямая гидратация осуществляется при давлении ниже 100 атм, температуре 300-350°C на силикогеле, пропитанном смесью фосфорной и вольфрамных кислот.

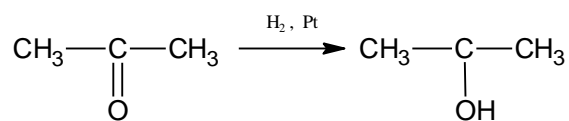
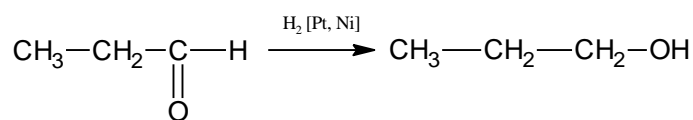


3. Этанол синтезируется в больших количествах, чем метанол. Метанол – яд, 13-14г метанола, ослепляет, а 50-60г убивает. Метанол – технический спирт, в пищеварительном тракте образует формальдегид и муравьиную кислоту. Метанол смешивается с водой в любых соотношениях и образует с ней азеотропную смесь. Пищевой этиловый спирт получают брожением сахаристых веществ, чаще глюкозы, под влиянием энзимов.

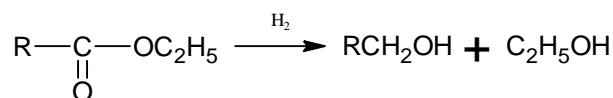


Нужная для этого производства глюкоза или содержится в готовом виде в исходных продуктах, например, в соке винограда, при брожении которого получается виноградное вино с содержанием от 8% до 16% спирта, или получается из так называемых полисахаридов – крахмала или клетчатки (целлюлозы). Общая формула полисахаридов $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$. При полном гидролизе они образуют глюкозу.

4. Восстановлением альдегидов получают первичные, кетонов – вторичные спирты. В присутствии Ni, Co, Cu, Pd, Pt-вых катализаторов.

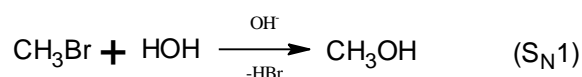


А также восстановлением эфиров:

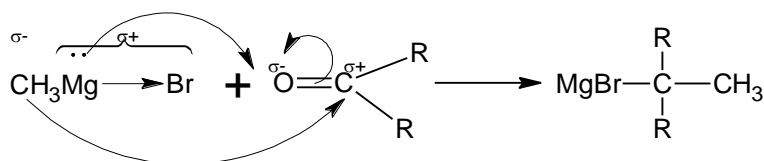


Лабораторные способы.

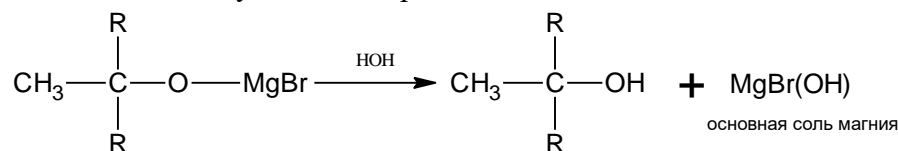
1. В лаборатории спирты получают гидролизом галогенопроизводных.



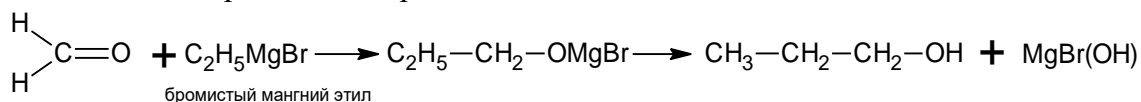
2. Синтез спиртов осуществляется действием металлоорганических, в частности магнийорганических (реактив Гриньяра), соединений на альдегиды, кетоны и сложные эфиры. Реакция идет по схеме:



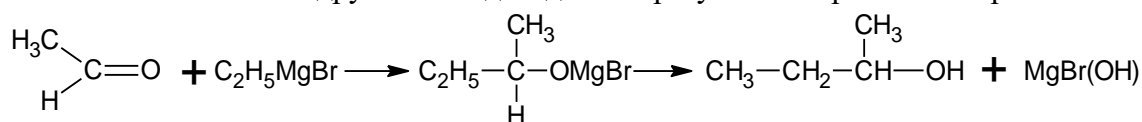
Полученное соединение (магниибромалкоголят) легко гидролизуется с образованием соответствующего спирта.



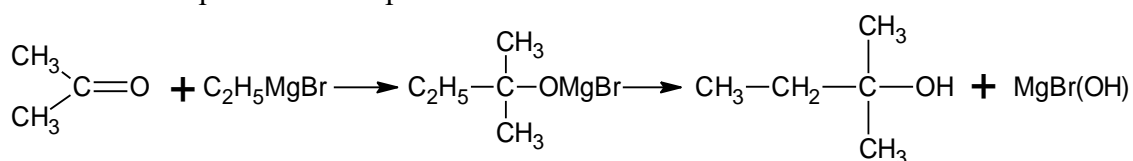
- а. Синтез с муравьиным альдегидом приводит к образованию первичных спиртов.



- б. Со всеми другими альдегидами образуются вторичные спирты.

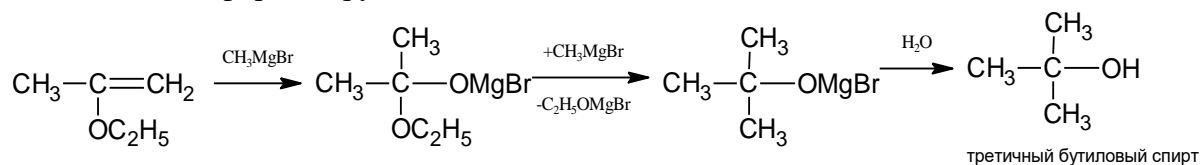


- в. Взаимодействием магнигалогеналкилов с кетонами получают третичные спирты.

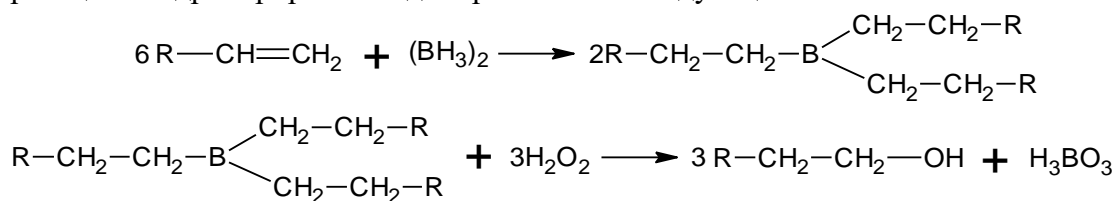


г. Взаимодействие RMgBr со сложными эфирами (кроме эфиров муравьиной кислоты) приводит к третичным спиртам.

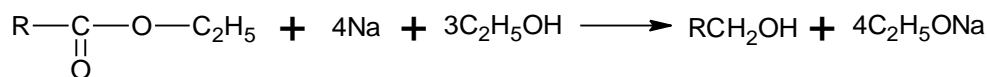
Во второй стадии в реакцию вступает новая молекула магний галогеналкила. При этом алкил последнего становится на место эфирной группы $-\text{OR}$.



3. Спирты с противоположной ориентацией гидроксила получают из алкенов реакцией гидроборирования диборанами с последующим окислением.



4. Методом Буво-Блана из сложных эфиров в присутствии металлического натрия и спирта.



Физические свойства.

Спирты до C_{10} при обычной температуре – жидкости, начиная с C_{11} и выше – твердые тела. Спирты C_1-C_3 смешиваются с водой во всех соотношениях и имеют характерный запах. По мере увеличения молекулярной массы растворимость жидких спиртов в воде уменьшается, и запах становится неприятным. Спирты нормального строения кипят при более высокой температуре, чем спирты с разветвленной цепью. При одинаковом числе углеродных атомов первичные спирты кипят при более высокой температуре, чем вторичные, а вторичные при более высокой температуре, чем третичные.

Температура кипения бутиловых спиртов:

$$T_{\text{к(норм.)}} = 117,7^\circ\text{C}$$

$$T_{\text{к(норм.)}} = 107,3^\circ\text{C}$$

$$T_{\text{к(норм.)}} = 99,5^\circ\text{C}$$

$$T_{\text{к(норм.)}} = 82,8^\circ\text{C}$$

Температура плавления наоборот больше у третичных спиртов. $T_{\text{к}}$ спиртов значительно выше $T_{\text{к}}$ соответствующих углеводородов и даже галогенпроизводных.

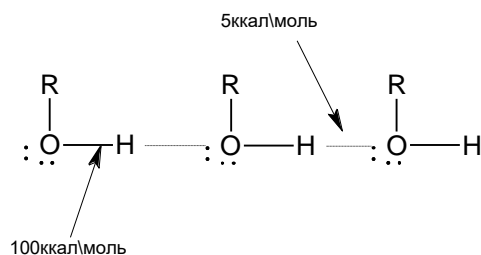
$$T_{\text{к}}(\text{этана}) = -88,3^\circ\text{C}$$

$$T_{\text{к}}(\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}) = +38^\circ\text{C}$$

$$T_{\text{к}}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = +78,3^\circ\text{C}$$

Эти различия обусловлены тем что, спирты как и вода, хотя и в меньшей степени являются ассоциированными жидкостями. Отдельные молекулы спиртов соединяются

между собой с помощью, так называемых водородных связей, возникающих между водородными и кислородными атомами гидроксильных групп различных молекул.

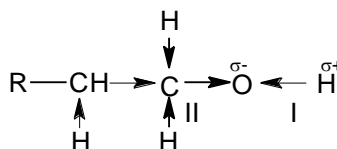


Ассоциации оказывают существенное влияние на физические свойства спиртов, так как в жидкостях присутствуют димерные, тримерные и полимерные молекулы.

Для спиртов характерно поглощение в инфракрасной (ИК) области около 3600см^{-1} – валентные колебания для неассоциированного гидроксила и 3200см^{-1} – аналогичные колебания для ассоциированного гидроксила. В ЯМР -ОН иногда не появляется, обнаружить их сложно.

Химические свойства.

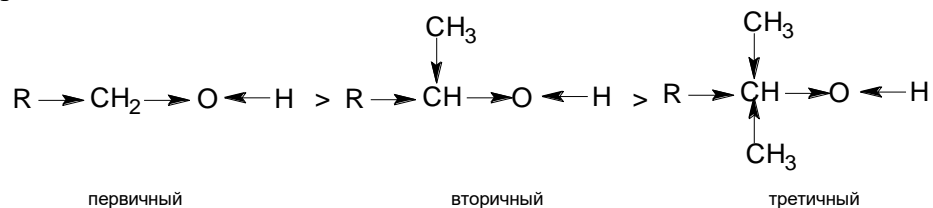
Анализ структуры спиртов показал:



Связи C=O и O–H полярны (-ОН более полярна). Электроотрицательность $\text{Э}(\text{C})=2,5$, $\text{Э}(\text{O})=3,5$, $\text{Э}(\text{H})=2,1$, $\text{Э}(\text{OH})=1,4$. Следовательно, химические свойства спиртов обусловлены присутствием реакционноспособной гидроксильной группы -ОН. Реакции с участием этой группы проходят с разрывом связей O–H и C–O.

Спирты – вещества нейтральные, но в незначительной степени они проявляют амфотерные свойства. Они ведут себя как слабые кислоты и слабые основания.

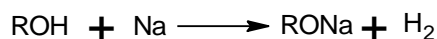
В ряду от первичных до третичных спиртов кислотные свойства уменьшаются в следующем порядке.

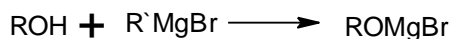
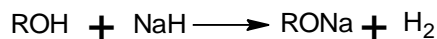


По мере увеличения числа алкильных групп, увеличивается и индуктивный эффект алкильных групп, а следовательно уменьшаются кислотные свойства. Основные свойства уменьшаются в обратном порядке.

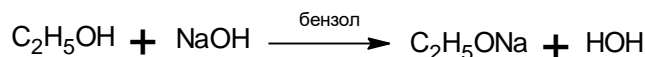
I. Реакции протекающие по –O–H группе, то есть по первому реакционному центру.

Несмотря на то, что по сравнению с карбоновыми кислотами спирты более слабые ($K_{\text{ук.к-ты}} \approx 10^{-15}$, $K_{\text{ROH}} \approx 10^{-18}$), в некоторых реакциях они проявляют именно кислотные свойства.





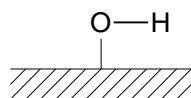
Реакцию спиртов с сильными основаниями проводят в среде бензола, так как алкоголята легко разлагаются водой, так как спирты более слабые кислоты, чем вода ($K_{\text{воды}} \approx 10^{-16}$). Бензол же образуя азеотроп с водой, позволяет получить алкоголята.



II. Первичные спирты способны вступать в реакции замещения.

Водород гидроксильной группы может замещаться с образованием соответствующих эфиров.

a. Со спиртами.

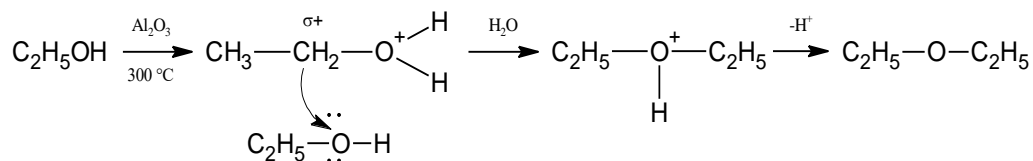
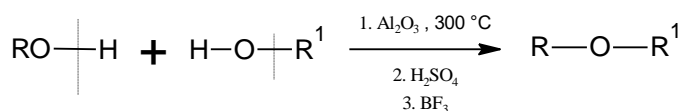


На поверхности Al_2O_3 есть группы OH , никакого нуклеофила нет.

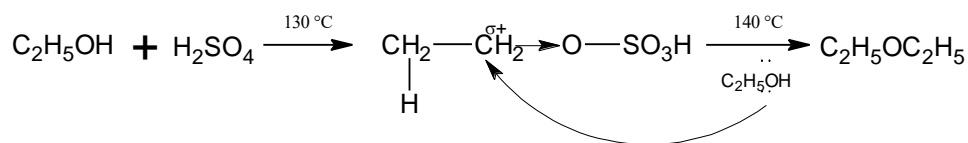
H

На первой стадии спирт протонирует.

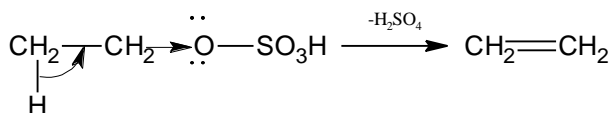
На второй стадии вторая молекула спирта атакует.



б. Если к серной кислоте добавить рассчитанное количество спирта, то при температуре 130°C , образуются соответствующие алкилсульфонаты. Далее если при температуре 140°C добавить еще одну порцию спирта, образуется соответствующий эфир.

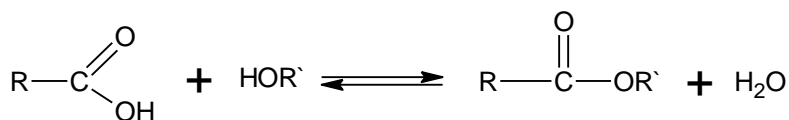


При более высокой температуре алкилсульфонат элиминирует в алкен.

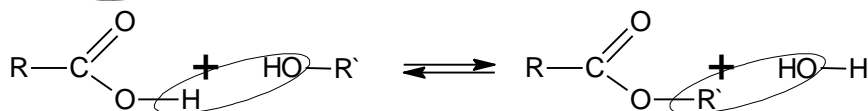
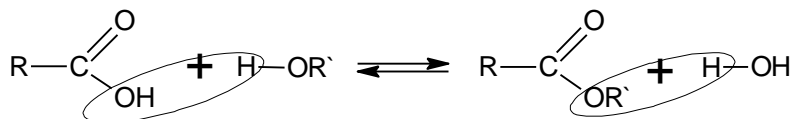


в. С карбоновыми кислотами.

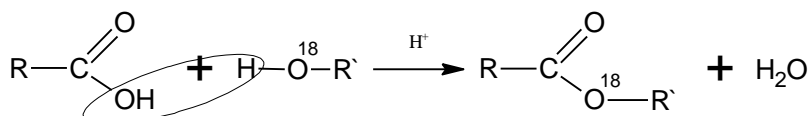
Взаимодействие кислот со спиртами, приводящее к образованию сложного эфира, называется реакцией этерификации, обратная реакция называется реакцией гидролиза или омыления.



Для реакции этерификации возможны две схемы.

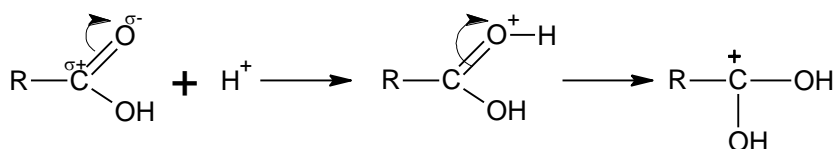


С помощью «меченых атомов» было показано, что вода при этерификации образуется за счет водорода спирта и гидроксила кислоты.

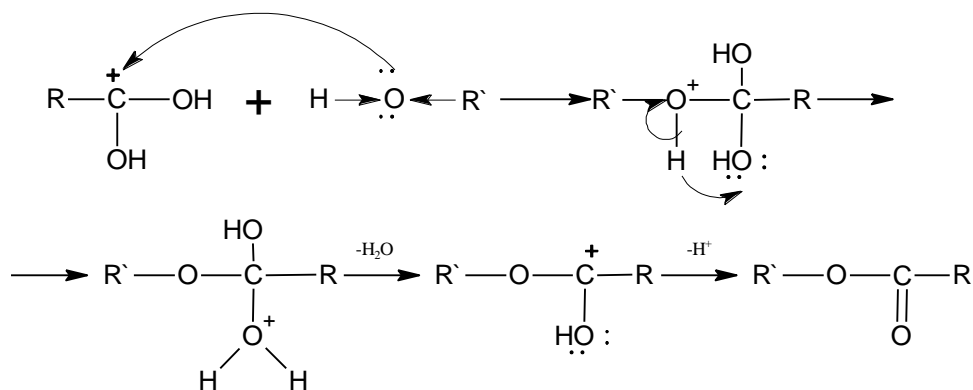


Механизм:

Кислород карбонильной группы кислоты, захватывая протон, образует карбкатион.



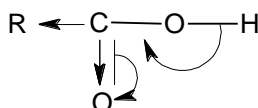
Карбкатион присоединяет молекулу спирта за счет не поделенной электронной пары кислородного атома и образует промежуточный комплекс.



Минуткиным установлено, что скорость реакции зависит:

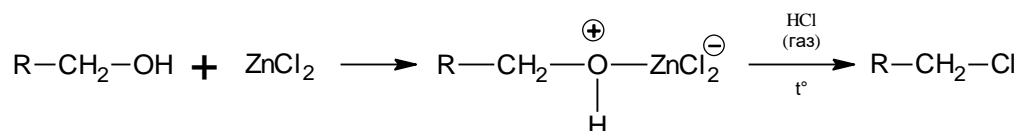
1. Напрямую
от концентрации минеральной кислоты. Первые порции ускоряют процесс, а дополнительные порции замедляют процесс этерификации.
2. При одной
и той же кислоте скорость для первичных спиртов в 2 раза больше, чем для вторичных, и в 20 раз больше, чем для третичных.

В случае сильно электроотрицательного радикала R в кислоте, можно ожидать предпочтительного разрыва O-H, так как связь ослаблена отталкиванием электронов кислорода и радикалом R.

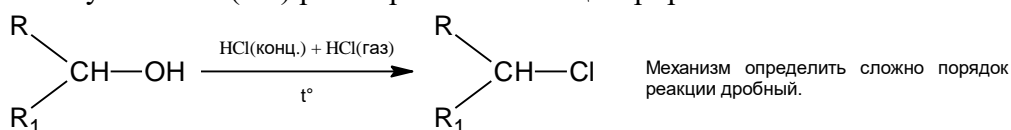


Аналогично в молекуле спирта в случае электроположительного радикала R' , можно ожидать предпочтительного разрыва связи $C-O$.

Хлор как нуклеофил не так силен, поэтому замена $-OH$ на $-Cl$ в первичных спиртах осуществляется только в присутствии кислот Льюиса.



В вторичных спиртах замена $-OH$ на $-Cl$ осуществляется без катализатора. Для этих целей используется $HCl(газ)$ растворенный в концентрированной соляной кислоте.

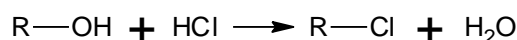


II. Реакции протекающие по второму реакционному центру

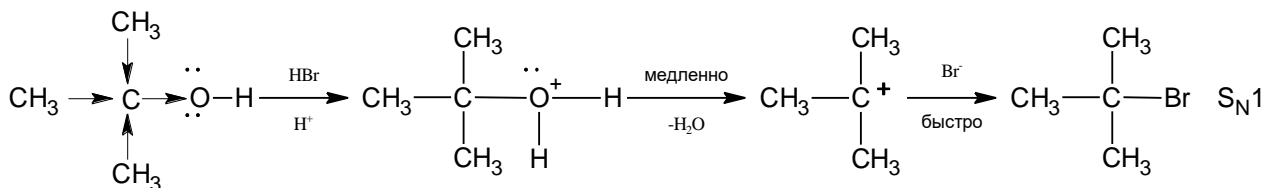
1) $-OH \longrightarrow Hal$

Гидроксильная группа спиртов способна замещаться галогеном при взаимодействии спиртов:

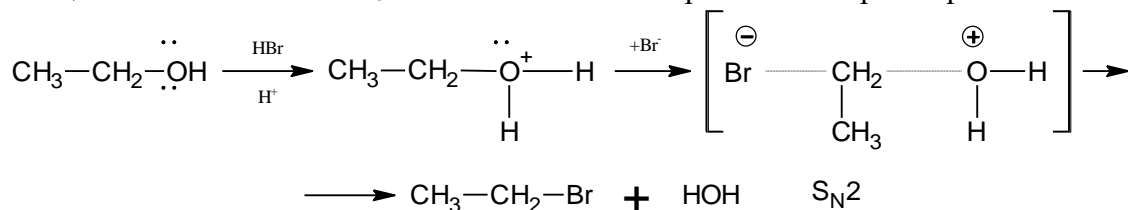
a. С галогеноводородными кислотами.



Реакция обратима, поэтому реакцию проводят в присутствии водоотнимающих средств – серной кислоты, хлоридов цинка, кальция. Третичные спирты вступают в данную реакцию легче, чем вторичные, вторичные легче, чем первичные. За исключением метанола и большинства первичных спиртов, все остальные спирты замещаются по S_N1 . Это объясняется электронотталкивающим действием алкильных групп (Y -эффект) и большей стабильностью образующегося радикала (сверхсопряжение).



Замещение $-OH$ на Hal в CH_3OH и большинстве первичных спиртов протекает по S_N2 .

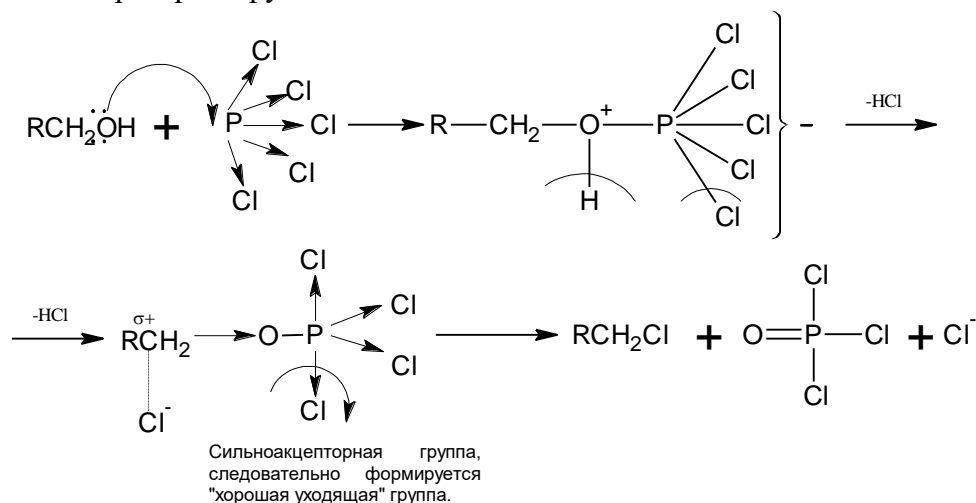


Реакцию галогеноводорода со спиртами часто проводят так, что галогеноводород образуется непосредственно в реакционной среде (например, при нагревании спирта, $NaBr$ и H_2SO_4).

б. С галогенидами фосфора (PCl_5 и PCl_3)

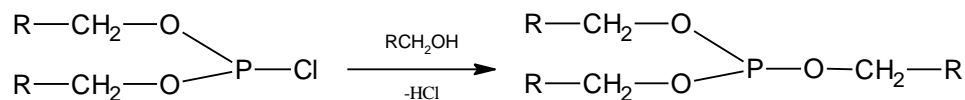
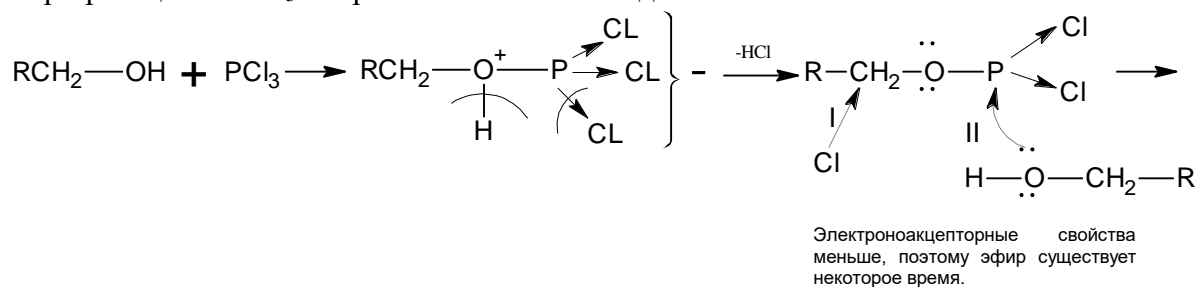
С PCl_5 реагируют спирты любого строения.

Первичные спирты реагируют по S_N2 .



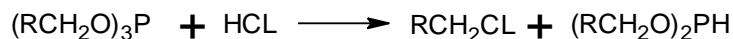
Второе направление в данном случае не наблюдается, так как $OPCl_4^-$ слишком хорошо уходит.

При реакции с PCl_3 направление немного видоизменяется.

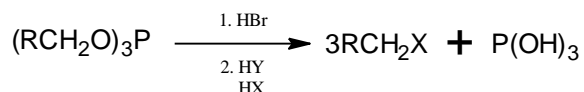


Электроакцепторность стала еще меньше.

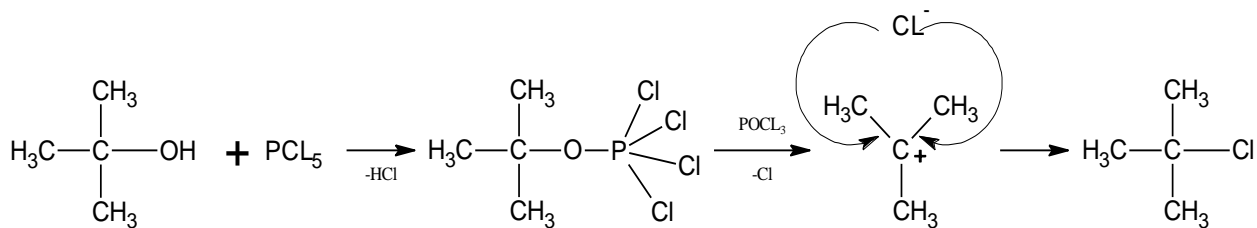
В случае первичных и вторичных спиртов реакция идет предпочтительно в направлении II. Образующиеся эфиры фосфорной кислоты под действием HCl частично распадаются.



Учитывая то, что ионы Br^- и Y^- обладают большими нуклеофильными свойствами, образующиеся при реакции с PBr_3 и PY_3 триалкилфосфида полностью распадаются.



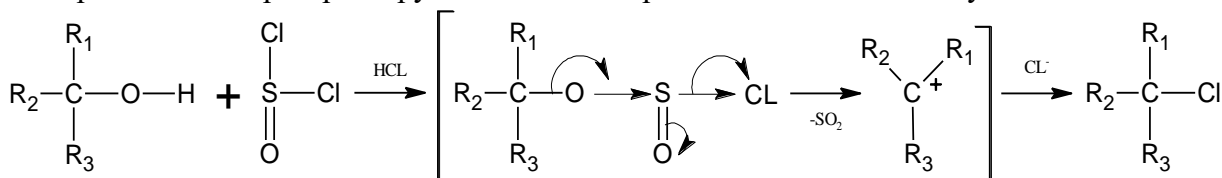
Третичные спирты реагируют с PCl_5 и PCl_3 гладко по S_N1 . В результате образуется рацемическая смесь (объяснения раньше).



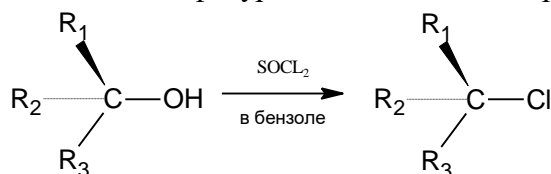
С PCL_3 аналогично.

в. Реакция с тионилхлоридом

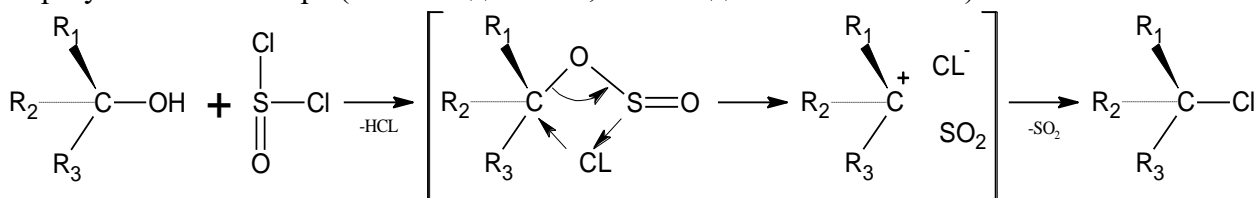
Третичные спирты реагируют с тионилхлоридом по $\text{S}_{\text{N}}1$ механизму.



Если использовать, оптически активный третичный спирт, то в полярных растворителях образуются рацематы, что еще раз подтверждает $\text{S}_{\text{N}}1$ механизм. Однако при проведении реакции в бензоле конфигурация исходного спирта сохраняется.



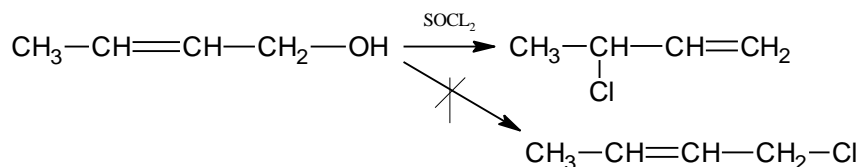
Фронтальное замещение невозможно (см. ранее). Было принято, что в бензоле образовавшийся эфир распадается так, что плоского карбокатиона не образуется, а образуется ионная пара (SO_2 – выделяется, а Cl^- садится на его место).



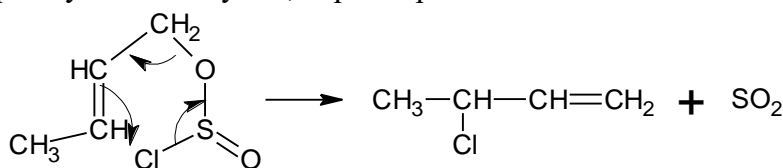
То есть реакция протекает по $\text{S}_{\text{N}}i$ (intra – внутри) внутримолекулярному механизму.

Нужно отметить, что четырехзвенные переходные состояния редко реализуются при протекании органических реакций (угловое напряжение), но шестизвенное, с сохранением валентных углов, наблюдается во многих случаях.

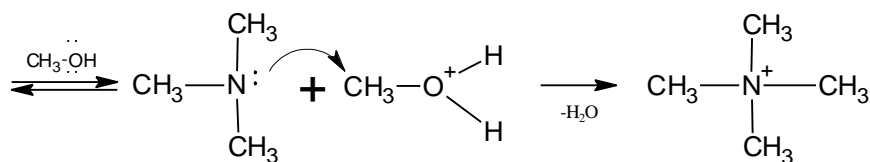
Шестизвенное переходное состояние было подтверждено на примере аллилового спирта.



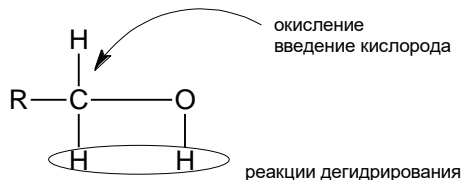
Этот результата можно объяснить тем, что замещение группы $-\text{OH}$ на $-\text{Cl}$ протекает по внутримолекулярному механизму $\text{S}_{\text{N}}i$, через переходное состояние.



Если бы реакция протекала бы по $\text{S}_{\text{N}}1$ то образовался бы:



Ранее мы уже говорили, что в спиртах существует два реакционных центра, то есть (...) или возле нее.

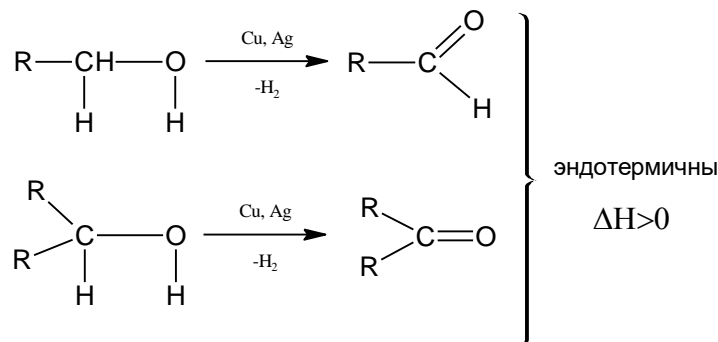


III.

Дегидриро

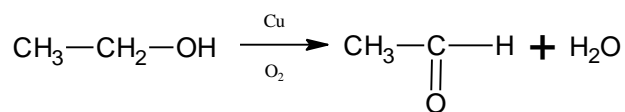
вание

Каталитическое дегидрирование спиртов идет в присутствии Cu и Ag при 400-650°C. При этом первичные спирты дегидрируются с образованием альдегидов, а вторичные с образованием кетонов.



Третичные спирты в таких условиях не дегидрируются, в более жестких условиях распадаются (деструктируют). Этот метод не дает хороших результатов для спиртов C₈-C₁₅.

Обычно используют CuO, одновременно пропуская воздух (т.е. реакция идет в присутствии кислорода).

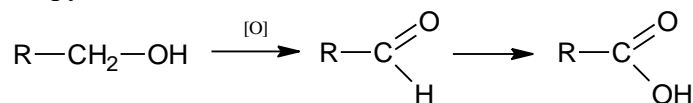


Данный процесс экзотермичен.

IV.

Окисление

Для окисления спиртов используются все окислители: смесь (Na₂Cr₂O₇ + H₂SO₄) Бекмана (K₂Cr₂O₇ – плохо растворим в воде), KMnO₄ в кислой и щелочной среде, MnO₂, CrO₃ и многие другие.

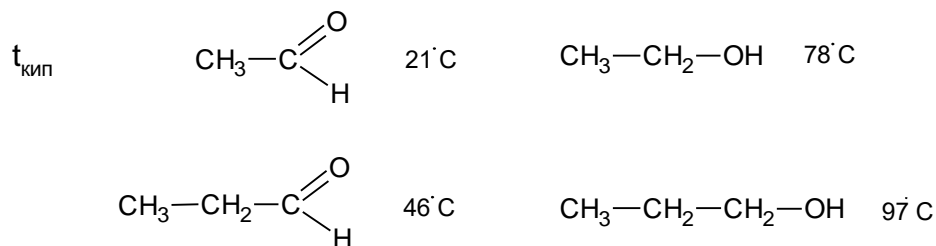


Первичные и вторичные спирты легко окисляются как в кислой, так и в щелочной среде.

В щелочной среде третичные спирты не окисляются, в кислой – легко превращаются в алкены (реакция дегидратации), а затем легко окисляются.

При окислении первичные спирты образуют альдегиды, вторичные кетоны.

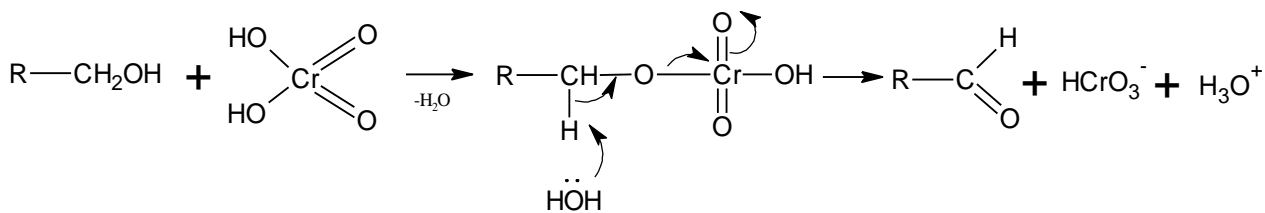
При окислении первичных спиртов, образующиеся альдегиды легко окисляются, и возникает проблема, как остановить процесс на данной стадии и не дать ему окислиться до кислот. Для этой цели образующийся альдегид перегоняют и легко удаляют из сферы реакций.



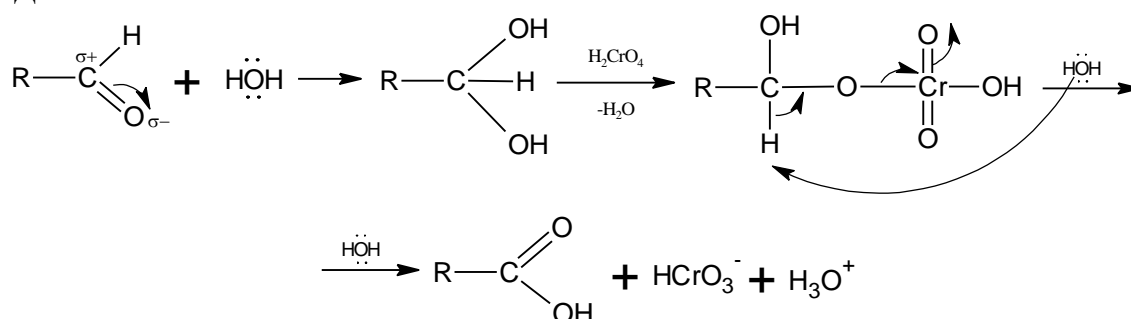
Такая разница не потому, что соединение потеряло два водородных атома, а потому, что при этом разрушаются водородные связи.

Так же можно переводить альдегид в слой петролейного эфира, в котором он лучше растворим, чем в воде.

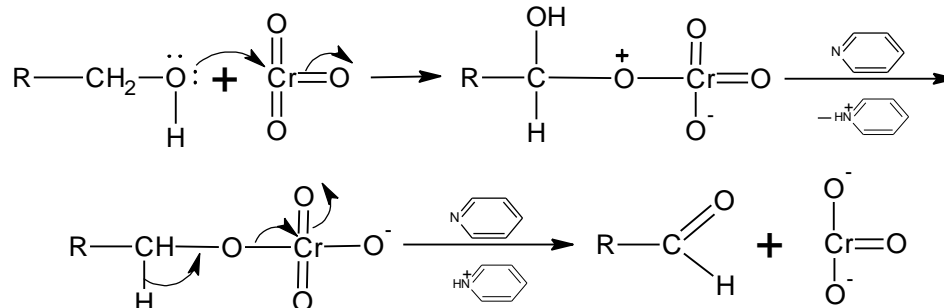
На практике первичные спирты чаще всего окисляются соединениями шестивалентного хрома.



Далее:



В присутствии пиридина CrO_3 окисляет первичные спирты по следующей схеме.



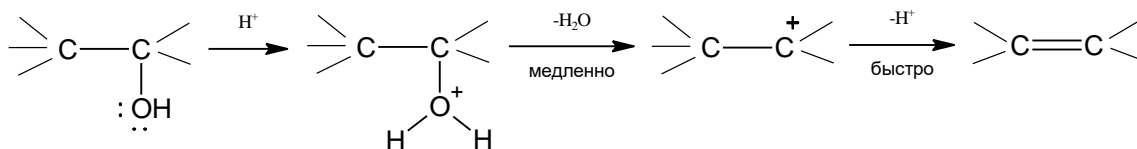
Дегидратация спиртов

Принято считать, что дегидратация спиртов протекает в три этапа:

Протонизация

Диссоциация с образованием карбкатиона

Выброс протона и образование соответствующего алкена



Предполагают, что аналогично реакциям дегидрогалогенирования, реакции дегидратации могут протекать как по механизму E1 и так и по E2.

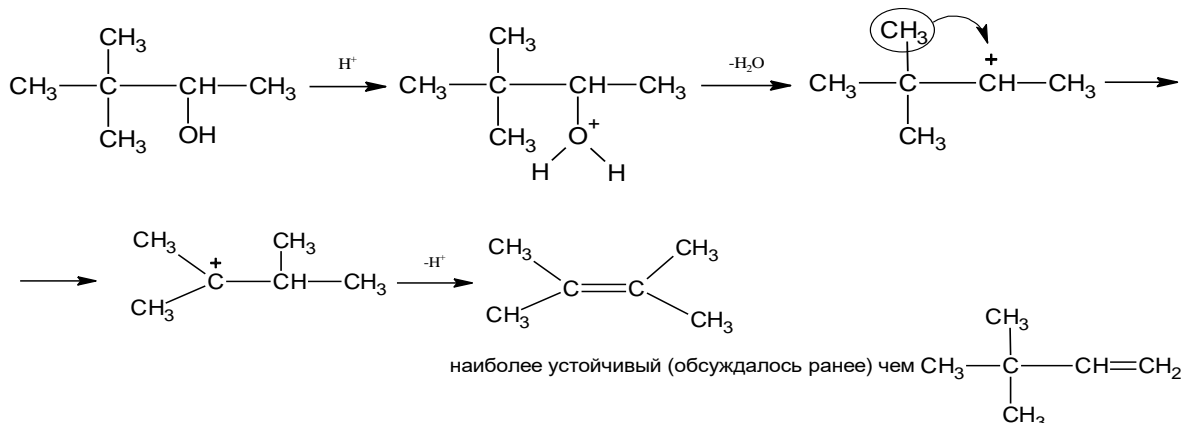
Есть достаточное количество фактов подтверждающие и тот и другой механизм.

Вышеуказанный тип гидратации легче протекает у третичных спиртов.

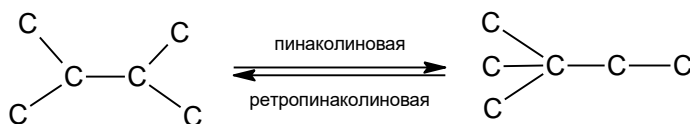
Дегидратацию проводят в присутствии Al_2O_3 , H_2SO_4 т.д. (механизмы обсуждались ранее).

При дегидратации может происходить перестройка углеродного скелета (ретропинаколиновая перегруппировка).

При нагревании пинаколинового спирта с безводной щавелевой кислотой с другими продуктами реакции образуется тетраметилэтилен (ретропинаколиновую перегруппировку могут претерпевать также соответствующие галоидопроизводные под действием ZnCl_2).



Ретропинаколиновая перегруппировка протекает по механизму совершенно аномальному пинаколиновой перегруппировки, при этом изменения углеродного скелета реагирующих молекул прямо противоположны.



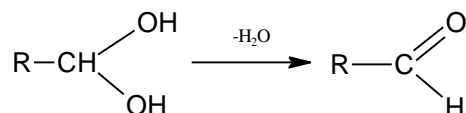
Многоатомные спирты.

Ранее уже отмечалось, что спирты, содержащие несколько гидроксильных групп называются *многоатомными*. Наиболее интересны двухатомные спирты – *гликоли*, трехатомные – *глицерины*.

Различают α -, β -, γ -гликоли, в зависимости от расположения двух гидроксильных групп.

Хотелось бы отметить:

1. –ОН группы не могут быть расположены на одном атоме углерода (второе правило Эльтекова).

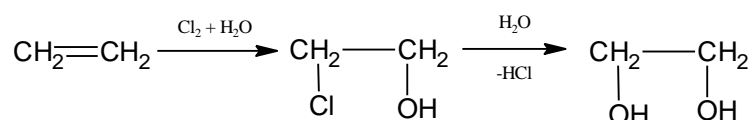
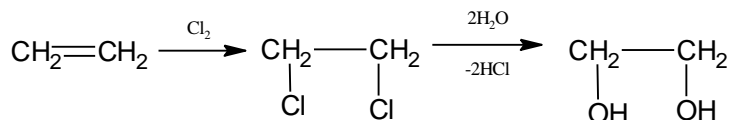
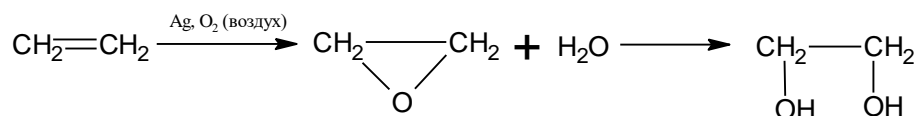


2. Свойства отличные от спиртов появляются тогда, когда обе группы находятся рядом (т.е. α -спирты).

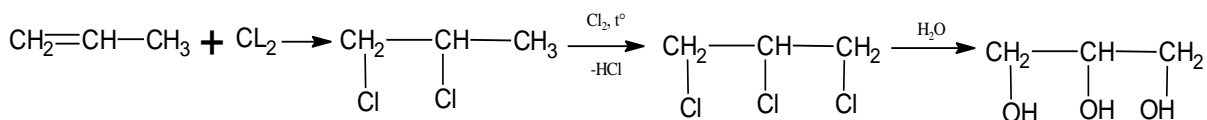
Получение.

1. Из алкенов

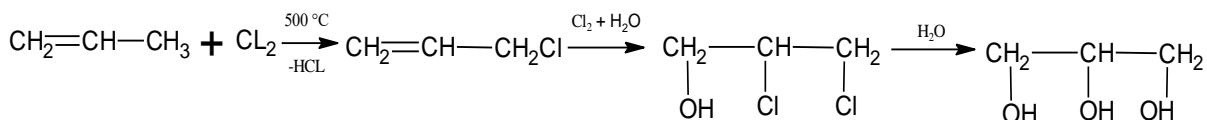
Этиленгликоль в промышленности получают из этилена тремя различными способами:



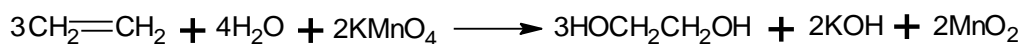
Глицерин получают из пропилена (1872г):



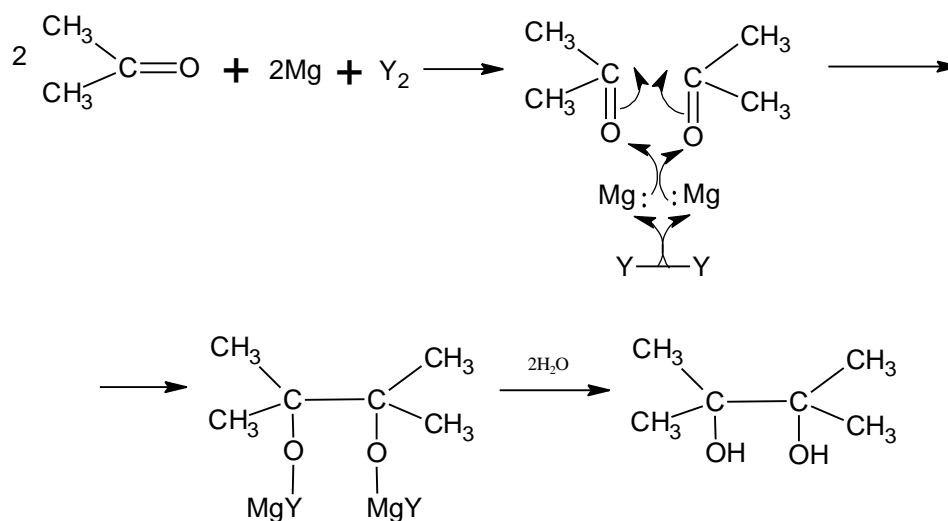
В настоящее время получают по следующей схеме:



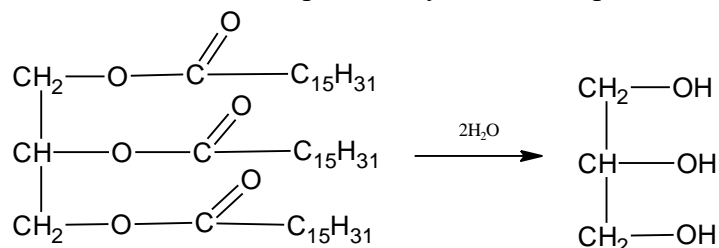
2. Этиленгликоль получают реакцией Вюрца:



3. Пинаколиновым синтезом из кетонов:



4. Глицерин в больших количествах впервые получили из жиров:



Химические свойства.

По большей части химические свойства многоатомных спиртов аналогичны свойствам одноатомных, но они имеют свои специфические особенности.

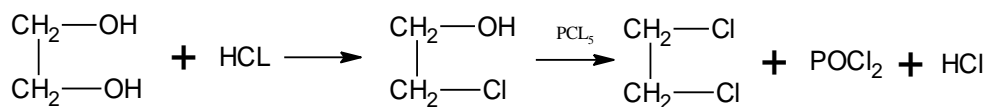
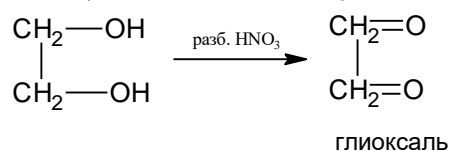
а. Кислотно-основные свойства

С щелочными металлами образуют полные и неполные гликолята.

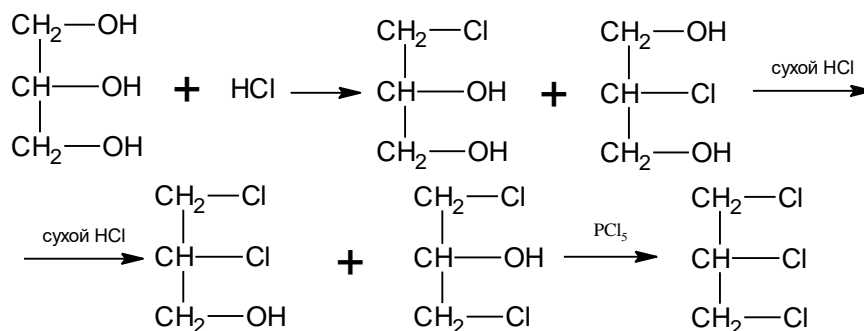


С минеральными и органическими кислотами полные и неполные эфиры.

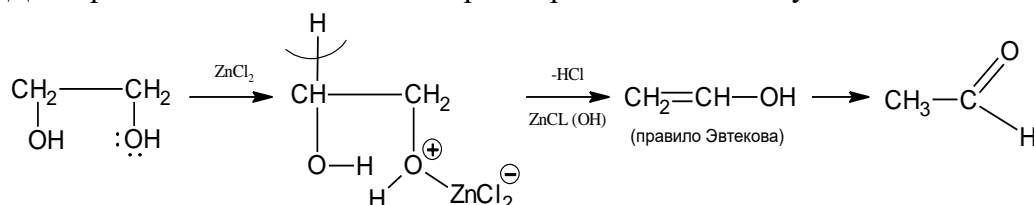
б. При реакциях с HCl и HBr один гидроксил замещается легко, второй замещается только с PCl₅.



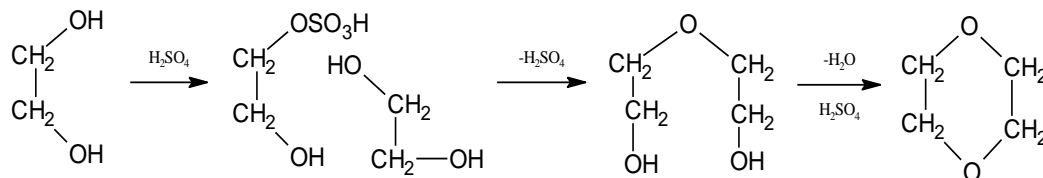
Аналогично реагирует и глицерин.



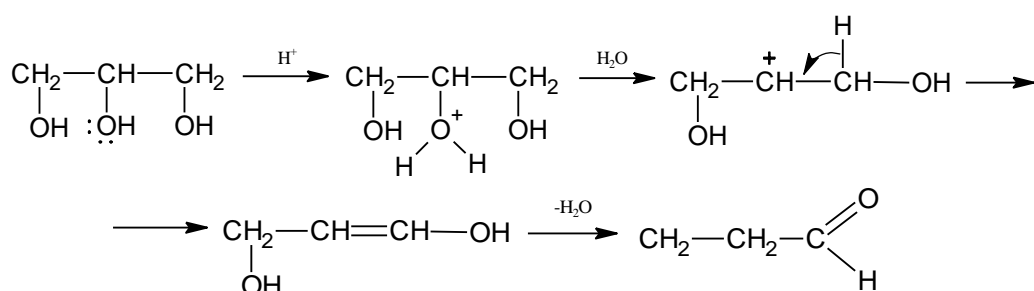
в. Дегидратация многоатомных спиртов протекает по-иному.



В присутствии H_2SO_4 .

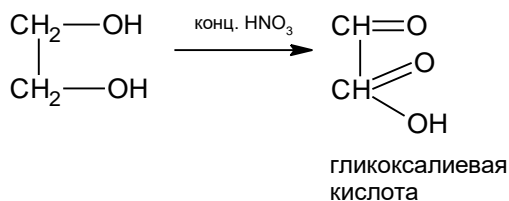
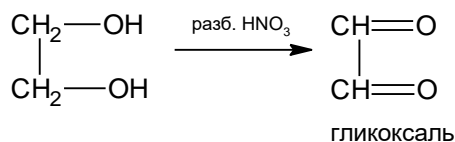


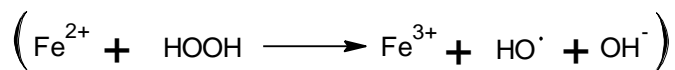
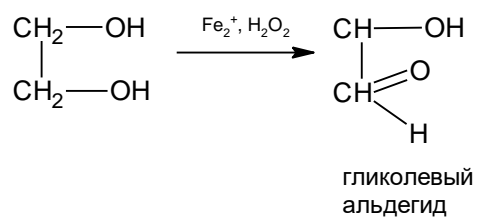
При дегидратации в присутствии H_2SO_4 образуется акролеин.



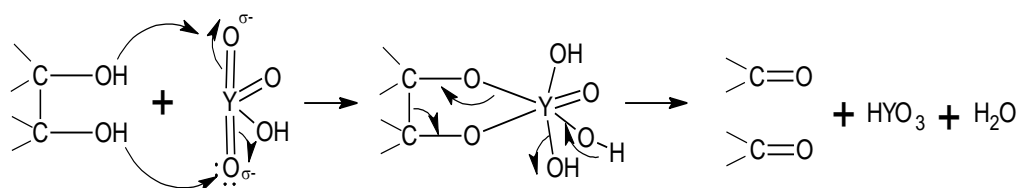
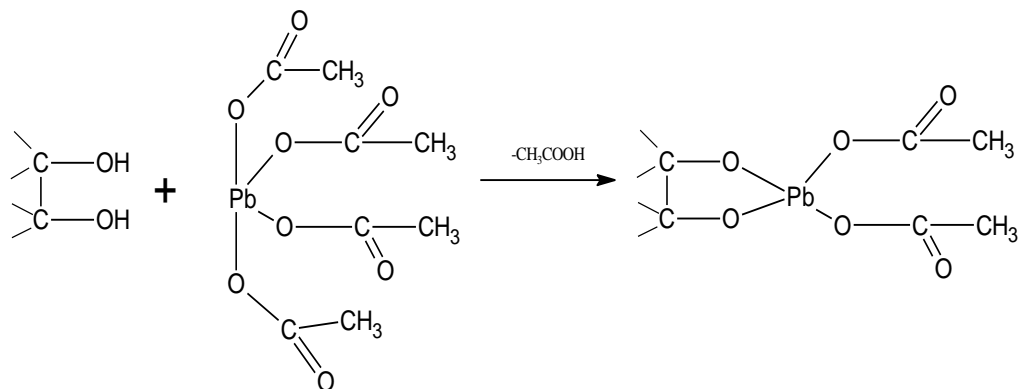
Таким образом, при дегидратации многоатомных спиртов образуются не олефины, а диоксан и карбонильные соединения.

г. Гликоли и глицерины ведут себя по-разному при окислении. В зависимости от природы окислителя можно представить следующие схемы реакций:



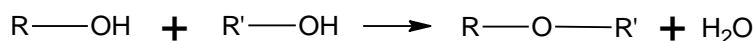


Особый интерес представляет окисление гликолей HJO_4 и $(\text{CH}_3\text{COO})_4\text{Pb}$.



Простые эфиры.

Простые эфиры можно рассматривать как продукт отнятия молекулы воды от двух молекул спирта.

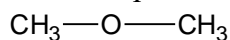


Если радикалы R и R' одинаковы, получается симметричный, если они разные – несимметричный простой эфир.

В систематической номенклатуре простые эфиры типа ROR' рассматриваются как скелетоводороды RH, замещенные алкоксигруппами R'O. В качестве скелетоводорода выбирают более сложный радикал. Название алкоксигруппы R'O производится из названия радикала R' путем замены окончания -ил на -окси (например метокси-).

Симметричные простые эфиры типа ROR можно по правилам систематической номенклатуры называть, добавляя к названию радикала R слово эфир: метиловый эфир, изопропиловый эфир и т.п.

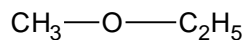
Согласно рациональной номенклатуре, перед словом «эфир» перечисляются оба радикала, связанные с кислородом:



метоксиметан

метиловый эфир

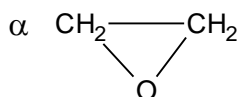
диметиловый эфир



метоксиэтан

метилэтиловый эфир

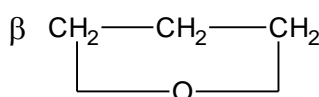
Циклические простые эфиры или органические окиси (эпоксисоединения) можно рассматривать как продукты внутримолекулярной дегидратации гликолей. Различают α -, β -, γ - и т.п. окиси.



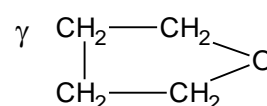
окись этилена

оксиран

эпоксид



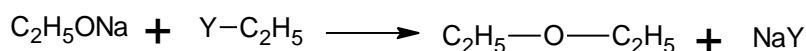
окись триметилена



тетрагидрофуран

Получение.

1. Простые эфиры получают реакцией галогенопроизводных с алкоголями – реакция Вильямсона.



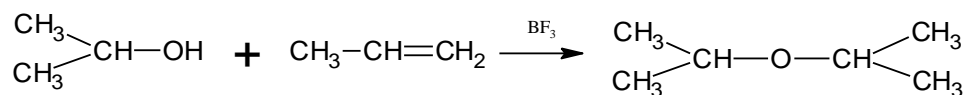
R-X может быть не только алкилгалогенид, алкилсульфаты, алкилсульфонаты. (!)

2. Дегидратация спиртов.

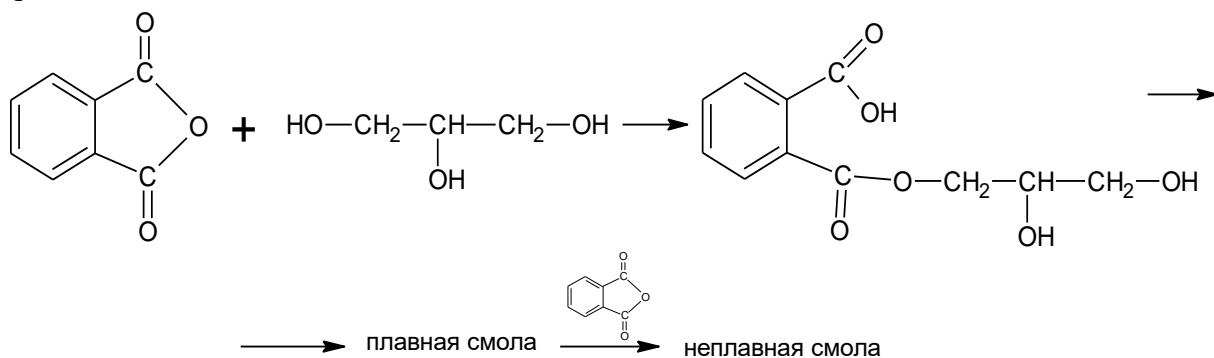
В зависимости от строения спирта реакция протекает по S_N1 и S_N2 механизму.



3. Диазопропинил в технике получают следующим способом.

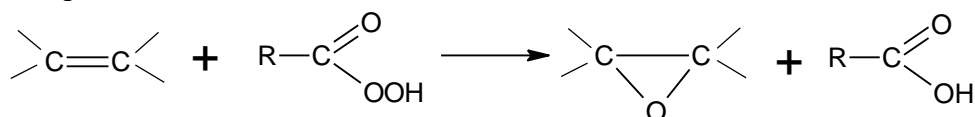


4. Большое практическое значение имеет способ получения гликольфталиевых смол, применяемых для изготовления лаков.

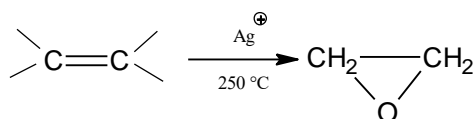


α-окиси получают тремя путями:

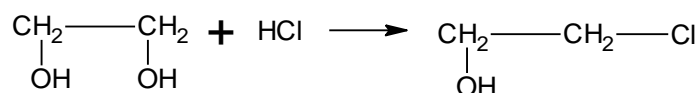
1. Реакция Прилежаева:



- 2.

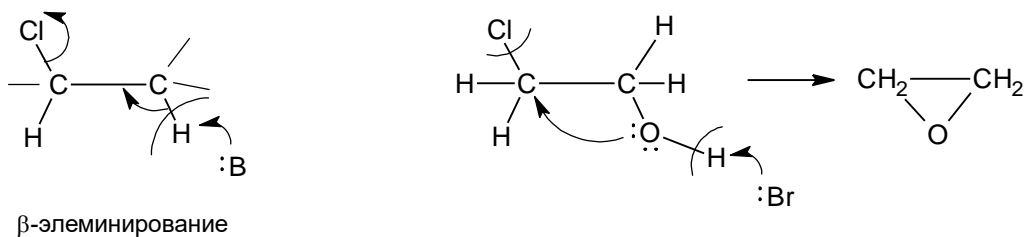


3. Действием несильных оснований на галоидгидриты.

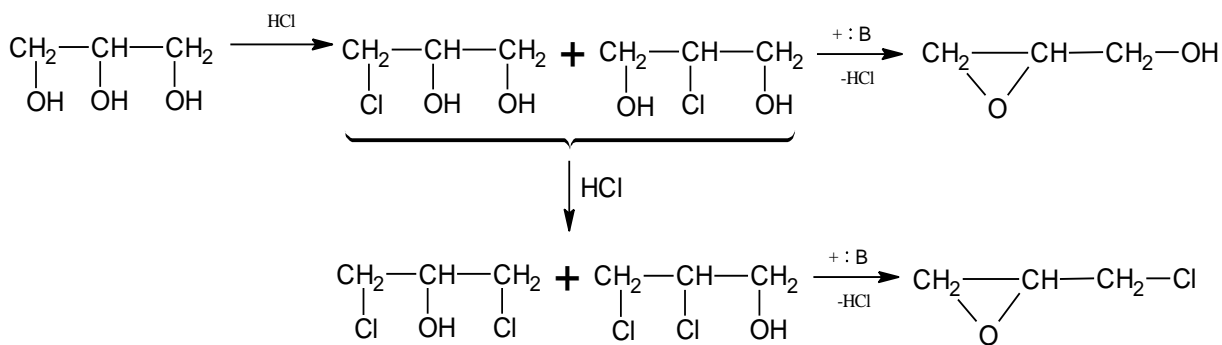


Сами галоидгидрины получают действием HCl на гликоли.

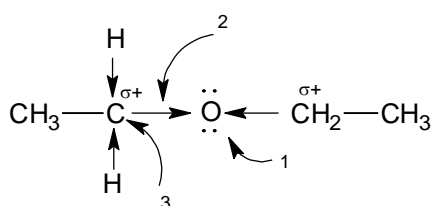
При действии содой, Ca(OH)₂, CaCO₃ (:B) протекает реакция аналогичная β-элеминарованию.



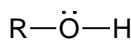
Если глицерин обрабатывать HCl до определенного привеса, то получается глицеридный спирт или эпихлоргидрин.



Химические свойства.



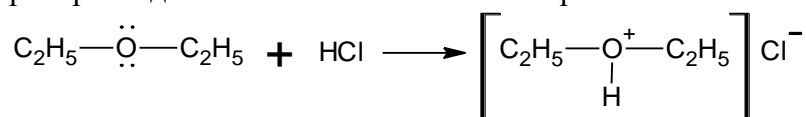
Хорошо растворяется в $\text{H}-\ddot{\text{O}}-\text{H}$



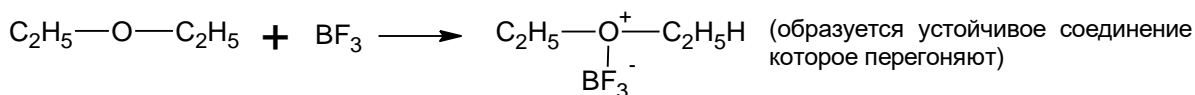
Понятно, что строение определяет свойства. Кислород более электроотрицателен, следовательно, молекула полярна ($\mu=1,6\text{D}$). Реакции могут протекать в трех направлениях.

Простые эфиры – нейтральные малоактивные соединения. Минеральные кислоты, щелочи, металлический натрий, пятихлористый фосфор на холоду на них не действуют.

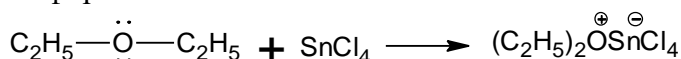
1. Простые эфиры присоединяют сильные кислоты с образованием оксониевых солей.



Реагируют с жесткими кислотами.

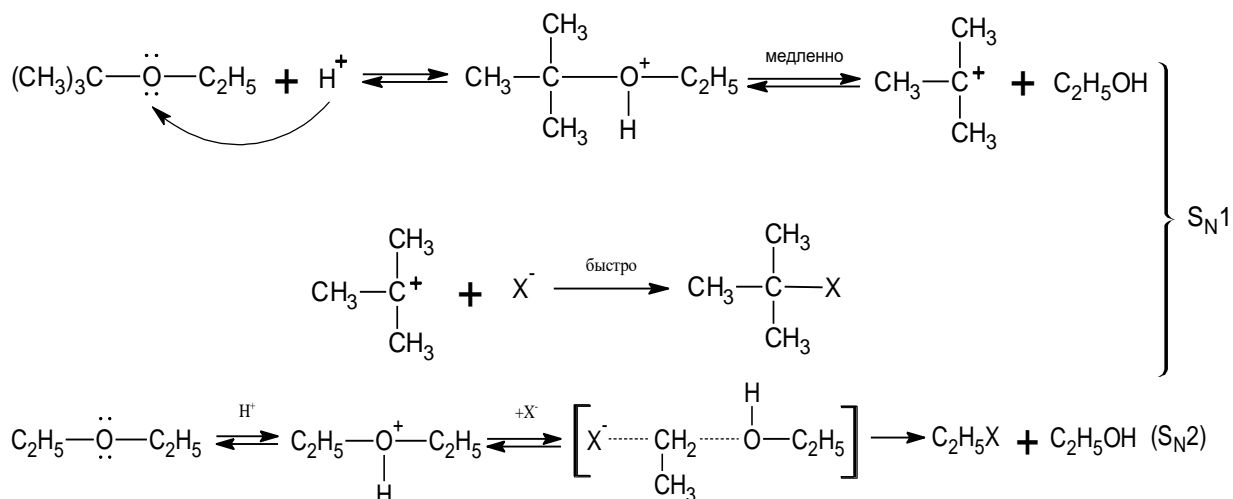


Со SnCl_4 образует эфират.

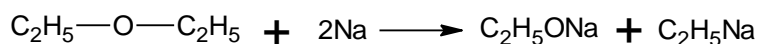


2. Ацидолиз.

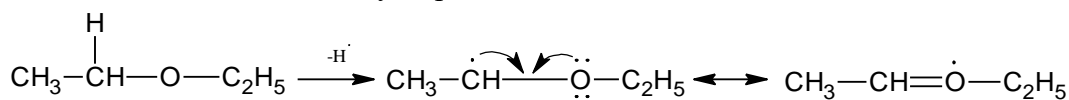
Концентрированная серная кислота, йодоводородная кислота, хлорное железо и так далее расщепляют простые эфиры по $\text{S}_{\text{N}}1$ (эфиры третичных спиртов) или $\text{S}_{\text{N}}2$ (эфиры первичных спиртов).



3. Металлический натрий при нагревании также расщепляет простые эфиры (реакция Шорыгина).

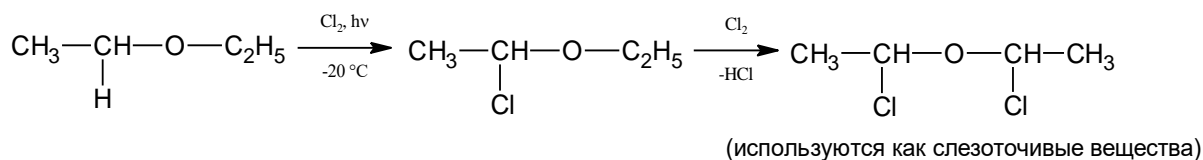


4. Как отмечалось ранее, наличие кислорода также влияет на реакционную способность соседних атомов углерода.

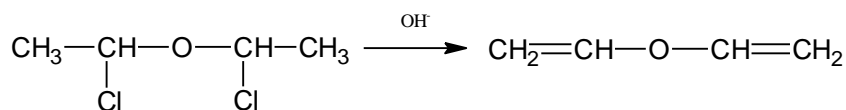
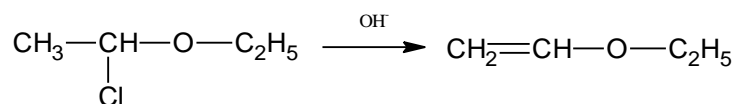
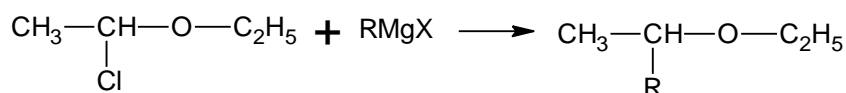


Соседний атом Н может уходить в виде H^\cdot , а $-\overset{\cdot}{\text{O}}-$ способен стабилизировать свободный радикал (он участвует в делокализации неспаренного электрона)

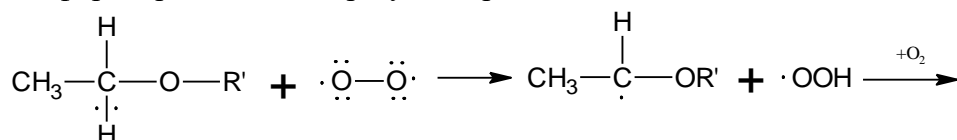
Поэтому Cl^\cdot легко реагирует с эфирами.

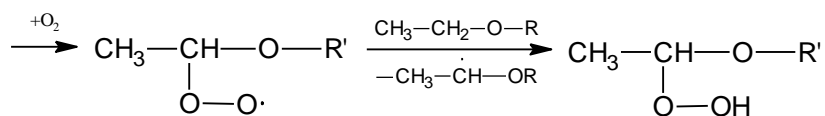


Атом галогена в такого типа соединениях подвижен:



5. Простые эфиры при стоянии образуют перекиси.





α-окси:

В α-оксидах валентные углы искажены (60° и 109°28'). Полного перекрытия орбиталей не происходит. Следовательно, в отличие от простых эфиров они более реакционноспособны.

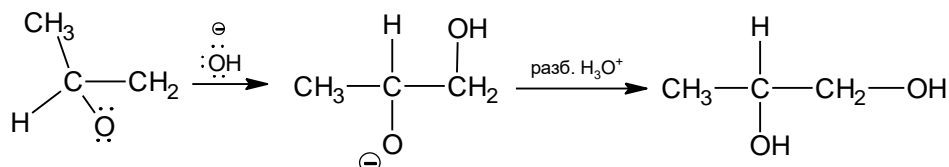
1. Раскрытие цикла.

Механизм раскрытия кольца (S_N1 и S_N2) зависит:

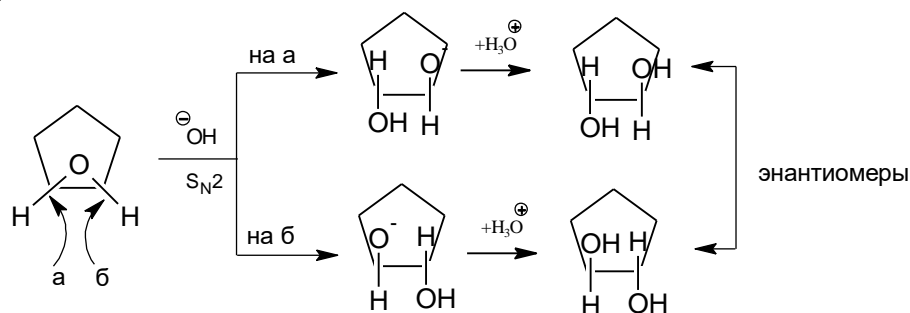
- а. от природы заместителя при атомах углерода.
- б. от среды, т.е. от используемого катализатора.

В нейтральных или щелочных условиях всегда идет реакция типа S_N2, о чем свидетельствует как кинетика раскрытия цикла, так и стереоспецифичность процесса.

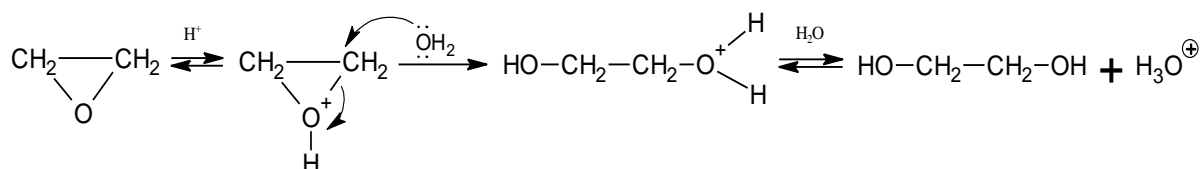
Например, раскрытие эпоксида под действием гидроксид-иона (нуклеофила) приводит к 1,2-диолам. В качестве примера – раскрытие кольца полипропиленоксида.



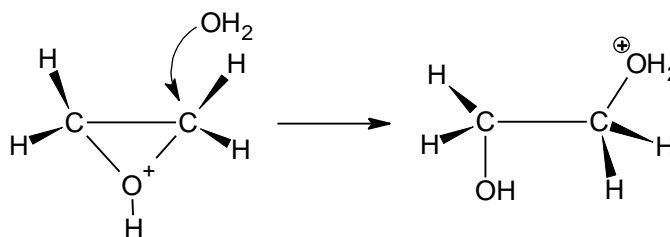
Стереохимию, легко показать на примере реакций циклопентеоксида с гидроксид-ионом или же метилат-иона. Эта реакция приводит к продукту *транс*-присоединения.



Реакция S_N2, в результате которой происходит раскрытие цикла, ускоряется, если использовать электрофильный катализатор (обычно протон). На этом основано промышленное получение этиленгликоля из этиленоксида.

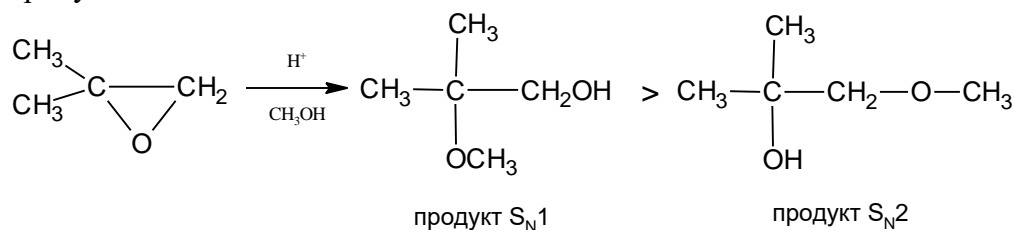


Ключевой стадией в раскрытии кольца, катализируемой кислотой, является атака воды на протонированный эпоксид.

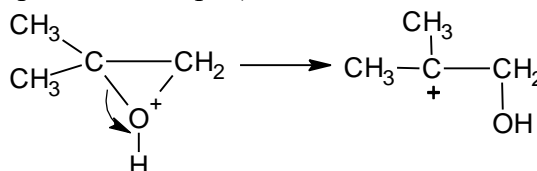


В данном случае кислота ускоряет S_N2 -реакцию, но если в результате раскрытия образуется устойчивый катион, то процесс пройдет по S_N1 -механизму.

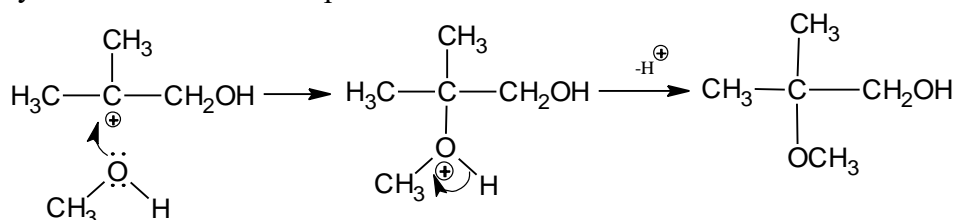
Изобутиленоксид в присутствии метанола и кислоты раскрывается с образованием двух продуктов.



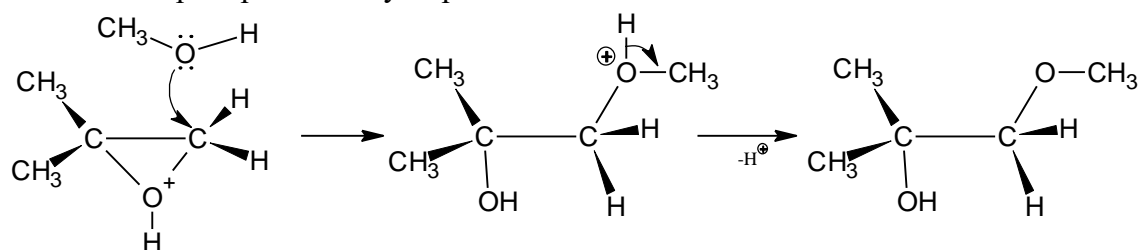
Основной продукт – первичный спирт (S_N1).



Промежуточный катион подвержен атаке метанолом:

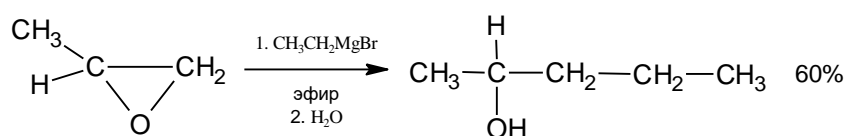


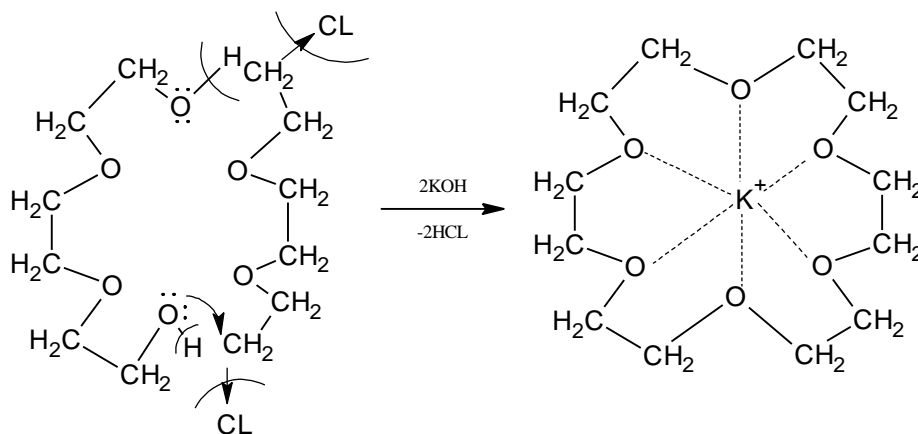
Побочным продуктом реакции является третичный спирт (S_N2). Этанол атакует наименее экранированный углеродный атом кольца.



Таким образом, раскрытие кольца может происходить и по S_N1 и по S_N2 – механизму. Таким образом, оба механизма конкурируют в данном процессе.

- Под действием металлоорганических соединений (например, реактив Гриньяра) эпоксиды дают спирты. Реакция идет с обращением конфигурации и напоминает процесс типа S_N2 . Ее протеканию способствует образование координационного комплекса между «эфирным» атомом кислорода и металлоорганическим соединением.

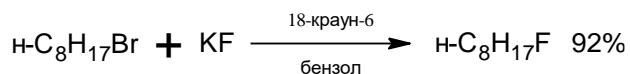
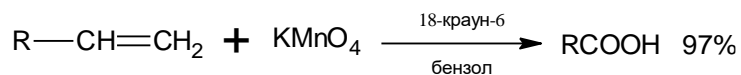




Устойчивость подобных комплексов зависит в первую очередь от того, насколько хорошо размер катиона соответствует размерам кольца из атомов кислорода в полиэфире. Важны также плотность заряда в катионе и сольватирующая способность среды.

Как правило, соли щелочных и щелочноземельных металлов ограниченно растворимы в органических растворителях, это приводит к низкой концентрации соответствующего реагента или гетерогенности реакционной смеси. Кроме того, часто затрудняет течение реакции различная способность ионов к сольватации. Использование краун-эфиров помогает во многих случаях преодолеть эти трудности.

Например, реакции окисления и нуклеофильного замещения, проводимые в бензоле.



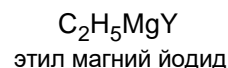
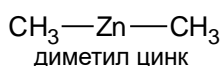
Отметим, что в апротонной среде фторид-анион превосходит по нуклеофильной силе бромид-анион. Это обстоятельство может использоваться для синтеза алкилфторидов.

Металлорганические соединения (МОС).

Металлоорганическими называются соединения, в которых атом металла непосредственно связан ковалентной связью с атомом углерода.

Номенклатура.

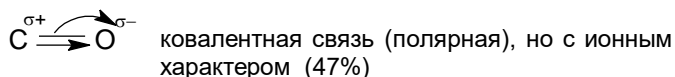
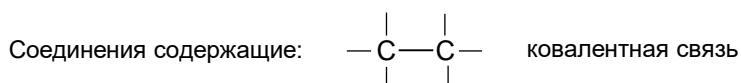
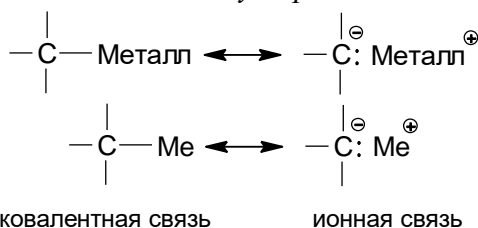
Их названия образуют, добавляя название металла к перечню названий радикалов непосредственно связанных с ним. Если с металлом, кроме того, связаны атомы галогена, то согласно номенклатуре галогенидов их называют – хлорид, бромид и т.д.



Природа связи.

Связь в МОС может изменяться от практически ионной (с сильно электроположительными металлами типа калия) до практически ковалентной (с менее активными металлами типа олова и ртути).

Резонанс связи углерод–металл

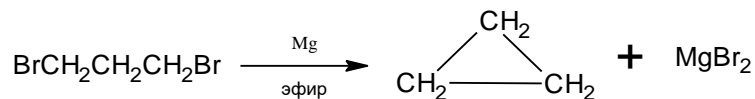


Соединения с сильно ионным характером связи типа калия-алкил очень реакционноспособны и воспламеняются на воздухе или при контакте с водой.

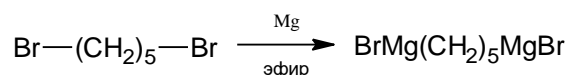
Ртутьорганические соединения R—Hg—R (ковалентная связь), напротив стабильны на воздухе и не реагируют с водой, растворимы в большинстве органических растворителей и очень токсичны, следовательно, очень опасны для окружающей среды. Однако магнийорганические соединения типа RMgX довольно устойчивы и обладают высокой реакционной способностью, что обуславливает их широкое применение в органическом синтезе.

Эту реакцию используют для активации поверхности магния при получении магнийорганических соединений (в этом случае берут каталитическое количество 1,2-дибромэтана).

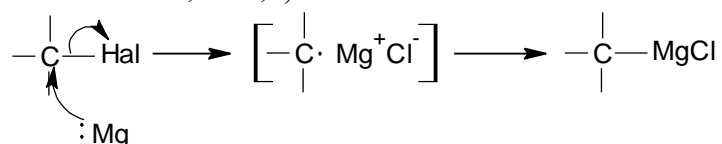
1,3-дибромэтан в этих условиях образует преимущественно циклопропан.



Бисмагнийорганические соединения удается получить из дибромидов с четырьмя и более атомами углерода между атомами брома:



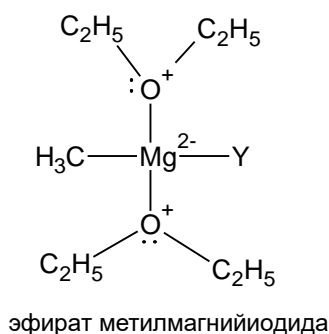
Считается, что магнийорганические соединения сопровождается одноэлектронным переносом. Т.е. магний передает электрон атому углерода, связанному с галогеном и поэтому несущему частичный положительный заряд. Галоген отщепляется в виде аниона, но совсем не уходит и сближенными (как бы в одной клетке) оказываются углеродный радикал, Mg^+ и галоген-анион. Из них и образуется магнийорганическое соединение, в котором связь $\text{Mg}-\text{Hal}$ ионная, а связь углерод-магний сильно поляризована (электроотрицательность углерода и магния составляют соответственно 2,5 и 1,2).



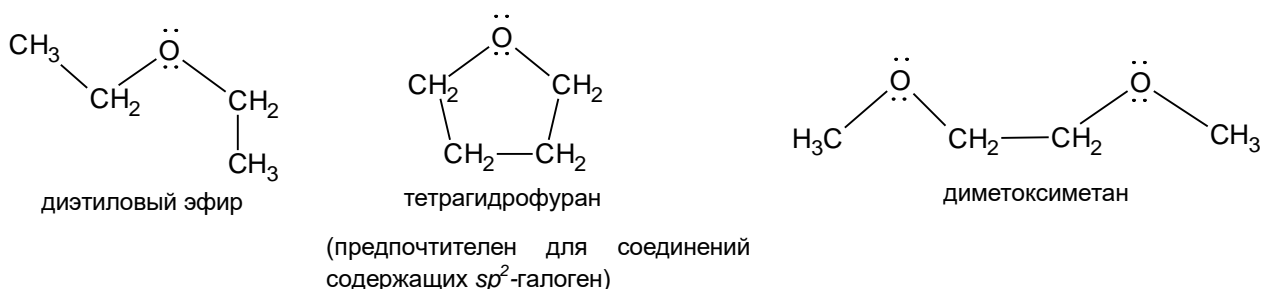
Природа реактива Гриньяра.

Хотя и осуществлен рентгеноструктурный анализ монокристаллов реактивов Гриньяра, строение этого соединения в растворе изучено недостаточно. Формула RMgX – общепринята и он часто реагирует, таким образом, как если бы он состоял из алкильного карбкатиона и MgX^+ как противоиона. Невозможность выделения устойчивого реактива Гриньяра, свободного от растворителя, свидетельствует, о том, что в растворе это соединение сильно сольватировано.

Ниже приведена одна из возможных структур эфирата метилмагнийиодида – частиц, существующих в эфирном растворе реактива Гриньяра. Для стабилизации магния в реактиве Гриньяра требуется основание Льюиса типа эфира:



В качестве растворителя для приготовления реактивов Гриньяра используют:

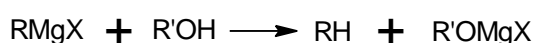
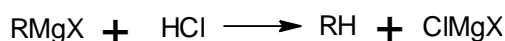
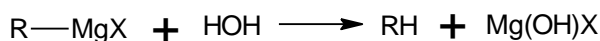


Химические свойства.

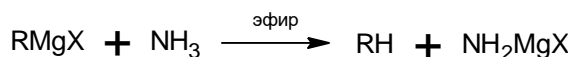
Свойства магний органических соединений во многом определяются полярностью связи углерод–магний. В этом фрагменте атом углерода несет частичный отрицательный заряд, но сам не обладает сильной электроотрицательностью. По этой причине он легко подвергается атаке со стороны электрофильных реагентов. Это и определяет свойства магнийорганических соединений как восстановителей, оснований и нуклеофилов.

1. Реактивы Гриньяра в качестве оснований.

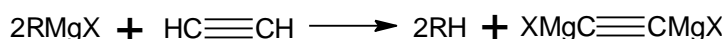
В реактивах Гриньяра на атоме углерода, связанном с магнием, сосредоточен частичный отрицательный заряд. Если этот атом атакуется таким электрофилом как протон, то связывание последнего происходит практически необратимо, так как атомы водорода в углеводородах протонной подвижностью не обладают. Таким образом, магнийорганические соединения являются сильнейшими основаниями. Это хорошо иллюстрируется в реакциях с соединениями, обладающими протонной подвижностью, т.е. «подвижными атомами водорода».



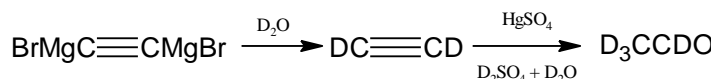
При обработке реактивов Гриньяра эфирным раствором аммиака образуется «магнезиламин», который дает комплекс с эфиром и обнаруживает некоторое сходство в свойствах с магнийорганическими соединениями.



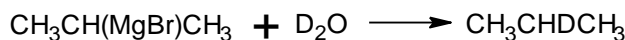
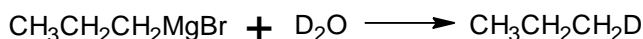
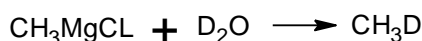
Взаимодействие магнийорганических соединений с ацетоном приводит к так называемому «комплексу Иоцича», бис (галогенмагний) ацетилену.



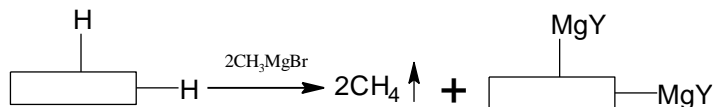
«Комплекс Иоцича» достаточно широко применяют в органическом синтезе. Например, получают дидейтерийацетилен, далее дидейтерированный ацетальдегид.



Тяжелая вода D₂O является недорогим источником дейтерия. Реактив Гриньяра позволяет ввести дейтерий в определенное место.



Свойства реактива Гриньяра как основания используют для определения числа подвижных атомов водорода в органических соединениях.

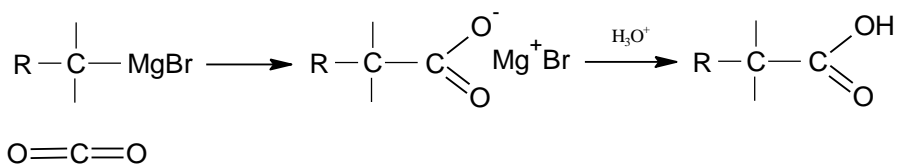


Выделяется метан в количествах, соответствующих числу «подвижных» атомов водорода в молекуле.

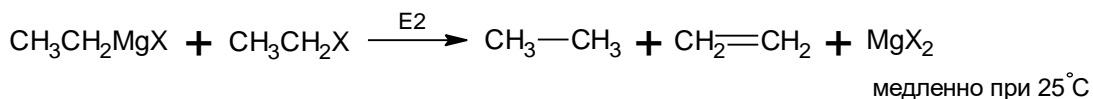
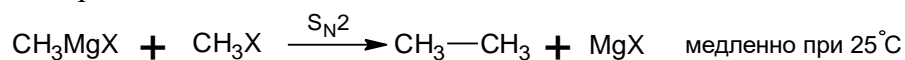
2. Реактивы Гриньяра в качестве нуклеофилов.

Карбокатионный характер реактива Гриньяра делает их сильными основаниями, но посредственными нуклеофилами. В этом случае реакционным центром в молекуле магнийорганического соединения снова оказывается атом углерода, связанный с магнием, но он уже проявляет нуклеофильные свойства, т.е. предоставляет пару электронов электрофилу для образования углерод–углеродной связи.

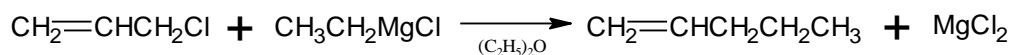
1. Простейшим пример синтез карбоновой кислоты.



2. В случае, когда субстратом является простой алкилгалогенид, эта высокая основность делает реакции E2 конкурентоспособными с S_N2. Как E2, так и S_N2 – реакции между алкильными реактивами Гриньяра и алкилгалогенидами протекают достаточно медленно, так что алкильные реагенты Гриньяра можно получить с хорошими выходами из алкилгалогенидов и магния.



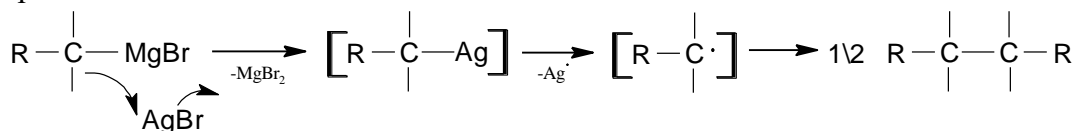
Только исключительно реакционноспособные алкилгалогениды, такие, как аллилгалогениды, легко реагируют с реактивами Гриньяра по S_N2.



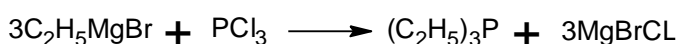
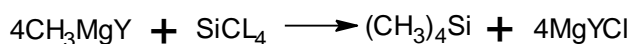
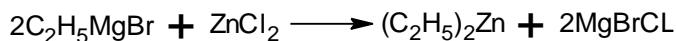
Реакции восстановления с участием магнийорганических соединений.

При обработке реактивов Гриньяра с галогенидами металлов-окислителей, которые не образуют прочной связи с атомом углерода, возникает углеводородный радикал

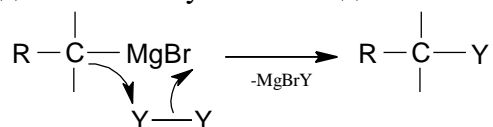
(продукт окисления магнийорганических соединений), который далее димеризуется, давая симметричный алкан:



Аналогично реагируют CuCl_2 , CoCl_2 . Галогениды металлов, способных восстанавливаться под действием магнийорганических соединений и затем образовывать достаточно прочную связь с атомом углерода, используют для синтеза металлоорганических соединений и элементоорганических соединений.

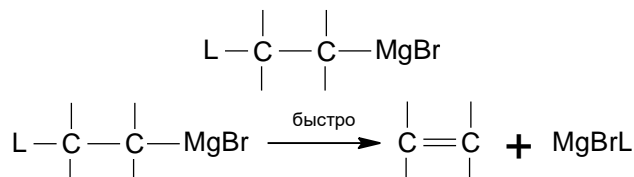


Реакция RMgX с йодом может служить методом синтеза алкилийодидов.

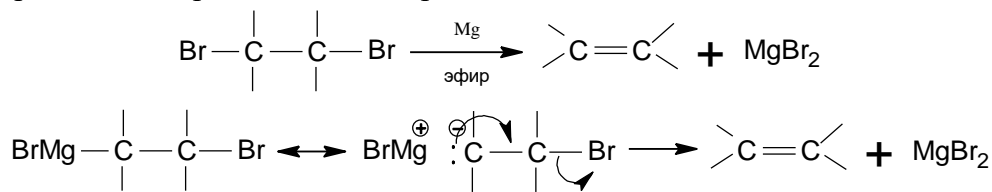


Некоторые реактивы Гриньяра весьма неустойчивы:

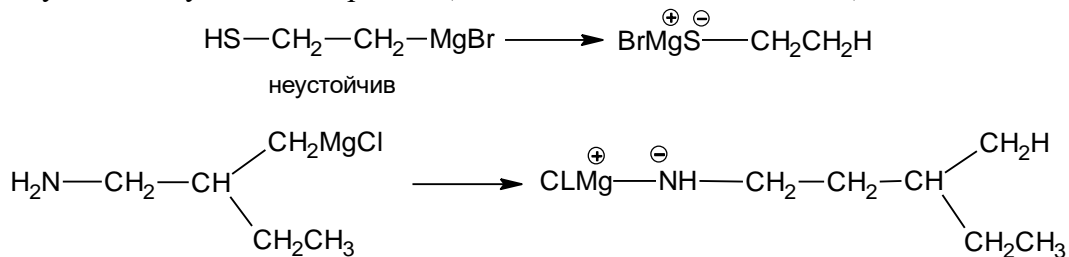
1. Если имеется хорошая уходящая группа в β -положении к атому углерода, связанному с магнием, они становятся неустойчивыми, быстро разлагаясь до алкена и соли магния.



Пример дигалогенирования виц-дибромида.



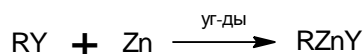
2. Второй тип – молекулы которые наряду с $\text{C}-\text{MgBr}$ содержит функциональную группу, способную отдать протон. ($-\text{SH}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, CO_2H , $-\text{SO}_3\text{H}$).



Таким образом, любой органический галогенид, который содержит функциональную группу, способную реагировать с реактивом Гриньяра, не может быть превращен в устойчивый реактив Гриньяра.

Zn-, Na-, Li-органические соединения.

Из алкилйодидов и цинковой стружки в среде углеводорода получают цинкорганические соединения:

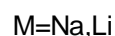
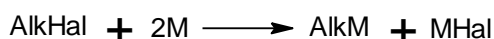


При нагревании из реакционной смеси, полученной при синтезе смешанного цинкорганического соединения $RZnY$, отгоняется симметричное цинкорганическое соединение диалкилцинк R_2Zn .

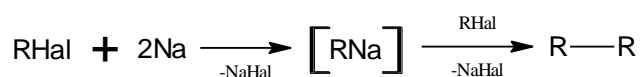


Удаление ZnY_2 смещает реакцию в сторону высокого выхода R_2Y .

Алкилгалогениды реагируют со щелочными металлами в инертных растворителях, образуя соответствующие металлоорганические соединения.



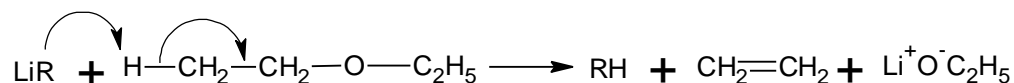
При взаимодействии с натрием, реакция не останавливается на стадии образования алкилнатрия. Вследствие активности последний сразу же реагирует с исходным алкилгалогенидом с образованием соответствующего алкана (реакция Вюрца):



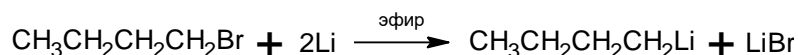
Синтез алканов по Вюрцу имеет ограниченное применение:

1. Образуются только симметричные углеводороды.
2. В реакцию Вюрца нельзя вводить вторичные и третичные алкилгалогениды.

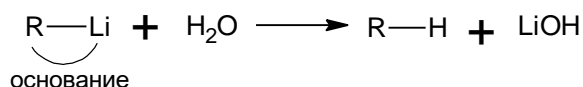
Литийорганические соединения получают по той же схеме. Они не столь активны, и лучше растворимы в органических растворителях. Получают в инертных углеводородах (гексан, октан, бензол) или в эфирах. В последнем случае требуется поддерживать температуру реакционной смеси около 0°C , иначе эфир расщепляется с образованием продуктов β -элиминирования, т.е. алкенов.



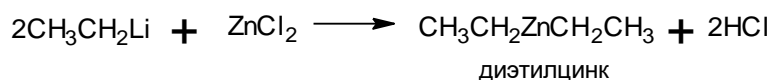
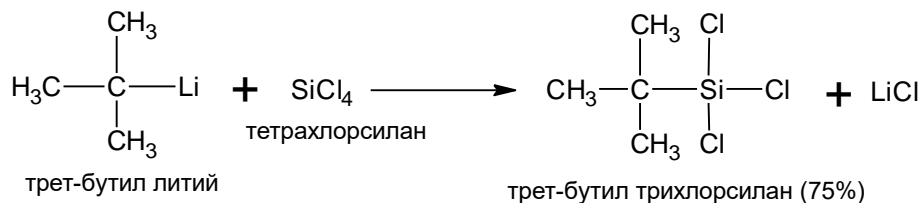
Наиболее часто используемым литийорганическим соединением является н-бутиллитий $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Li}$:



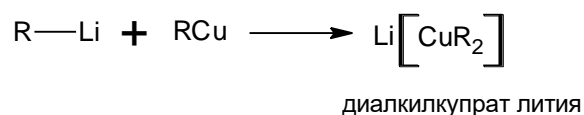
Литийалкилы, подобно реактивам Гриньяра реагируют с водой с образованием соответствующих углеводородов.



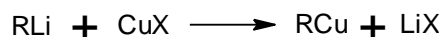
Литийорганические соединения можно использовать для получения металлоорганических соединений, содержащих металл с меньшей электроположительностью.



Литийорганические соединения способны реагировать с другими типами металлоорганических соединений, с образованием так называемых «-атных комплексов». Наиболее известным из таких -атных комплексов является купрат, образующийся при взаимодействии литийорганического соединения с органическим соединением меди (I):



В свою очередь медьорганическое соединение может быть получено при реакции галогенида меди (I) с подходящим литийорганическим соединением:

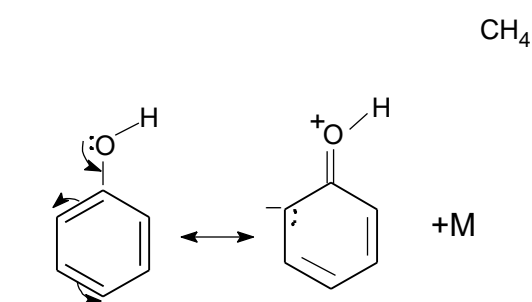


Фенолы

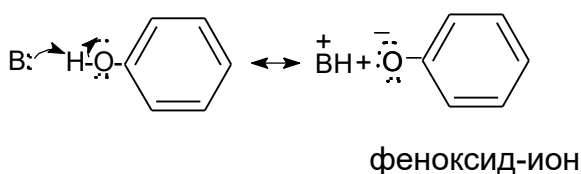
Соединения, содержащие гидроксильную группу, непосредственно связанную с атомом углерода, входящим в состав ароматического цикла, именуется фенолами. По аналогии с соответствующими спиртами различают одно-, двух-, трехатомные и т.д. фенолы. Для гидросибензена узаконено в качестве систематического название фенол.

Фенолы играют важную роль в химической промышленности, поскольку наряду с другими веществами они применяются в качестве основных исходных веществ для получения пластических масс. Простейший фенол является сильным дезинфицирующим средством (под названием карболовой кислоты его используют в стомат. практике и в других отраслях медицины).

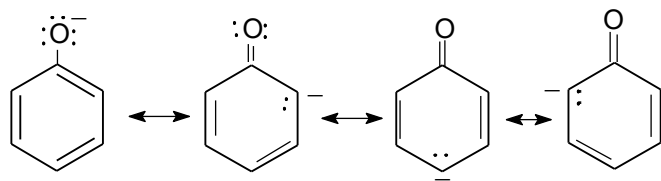
Как показывает само название, «карболовая кислота», фенолы отличаются кислотными свойствами. Легкость, с которой фенол теряет протон, объясняется в первую



очередь мезомерным эффектом (см. ранее), а также, делокализацией отрицательного заряда в образующемся феноксид-анионе.

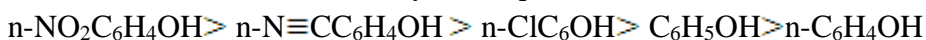


Спирты, которые не способны давать анионы, стабилизированные резонансом, обладают менее выраженными кислотными свойствами по сравнению с фенолами.



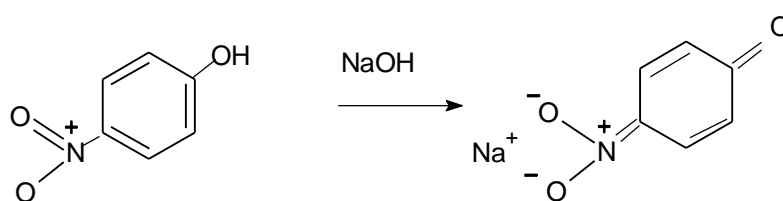
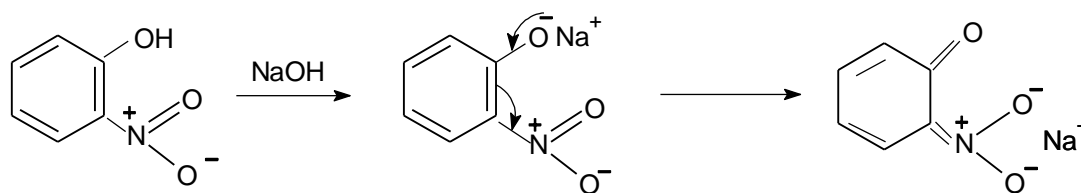
делокализация заряда в
феноксид-анионе

Кислотность фенолов существенно зависит от природы, числа и положения заместителей в ароматическом ядре: электроакцепторные заместители усиливают кислотность, а электронодонорные – ослабляют ее. Замещенные фенолы по убывающей силе кислотности составляют следующий ряд:



Влияние положения заместителей иллюстрируется значениями констант кислотности изомерных нитрофенолов: м-изомер является более слабой кислотой ($K_a = 4,5 \cdot 10^{-9}$; сказывается I-эффект), чем о- и п-изомеры ($K_a = 0,7 \cdot 10^{-7}$; сказывается как I-, так и M-эффекты). Интересно отметить, что непосредственное участие о- и п-нитрогрупп в

делокализация отрицательного заряда в феноляте должно привести к возникновению хиноидных структур (устойчивых структур), а также к углублению окраски. (Хиноны используют в качестве красителей. Цвет обусловлен π -электронной системой сопряженных связей: чем больше сопряжение, тем ярче цвет.)



Светло-желтый

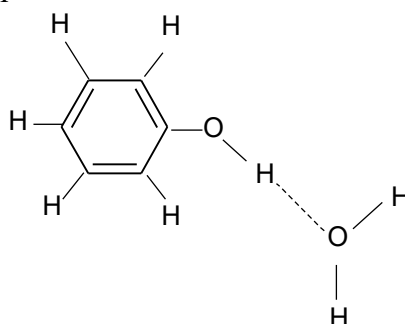
оранжевый

Нитрофенолы, являются сильными кислотами подобно азотной кислоте. Согласованное влияние электроакцепторных заместителей может оказаться весьма эффективным фактором усиления кислотности. Например: 2,4,6-тринитрофенол (пикриновая кислота) по силе кислотности ($K_a=1 \cdot 10^{-4}$) в пять раз превосходит уксусную кислоту ($K_a=0,182 \cdot 10^{-4}$).

Физические свойства.

Простые фенолы представляют собой либо жидкости, либо твердые вещества с низкой температурой плавления. Фенол (т. пл. 43°) быстро плавится при контакте с водой, так как при этом его температура плавления понижается.

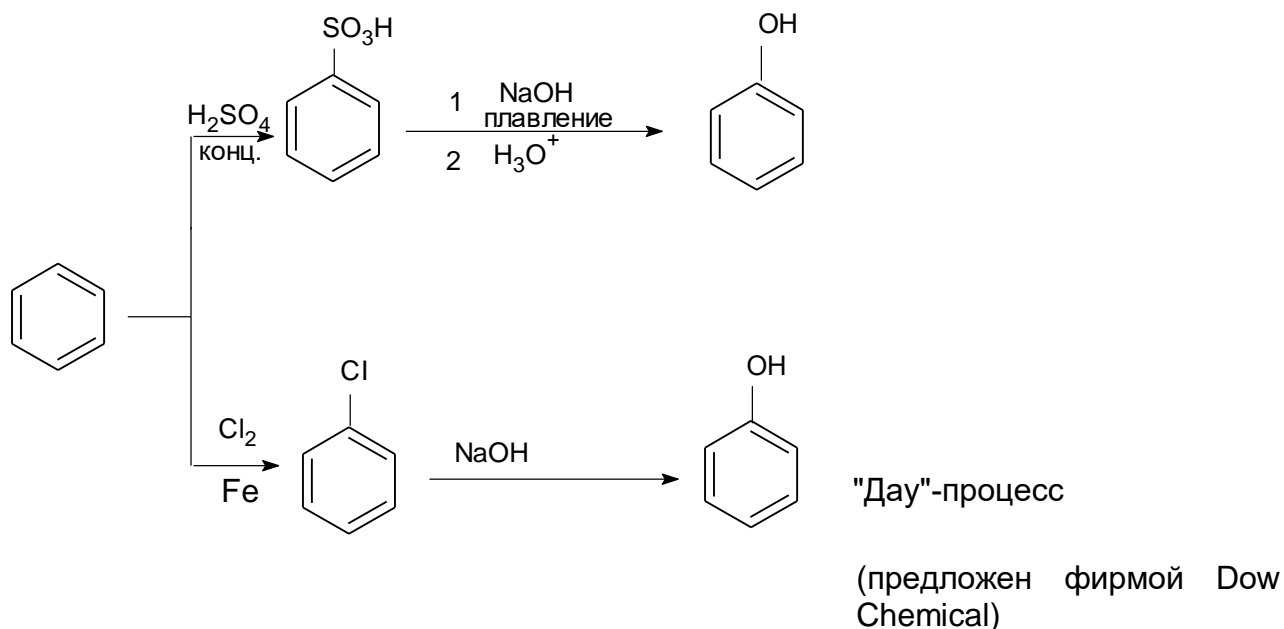
Повышенная растворимость фенолов в воде зависит от ряда факторов, в том числе от легкости образования водородных связей.



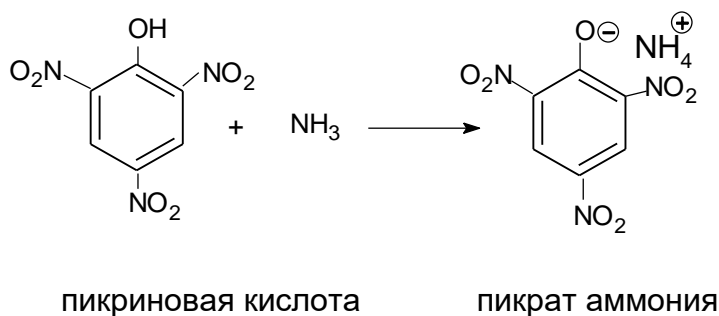
Более высокая температура кипения фенола (182°C) по сравнению с температурой кипения циклогесанола (161°C) также объясняется тем, что в феноле водородные связи прочнее (причина влияние +M).

Способы получения.

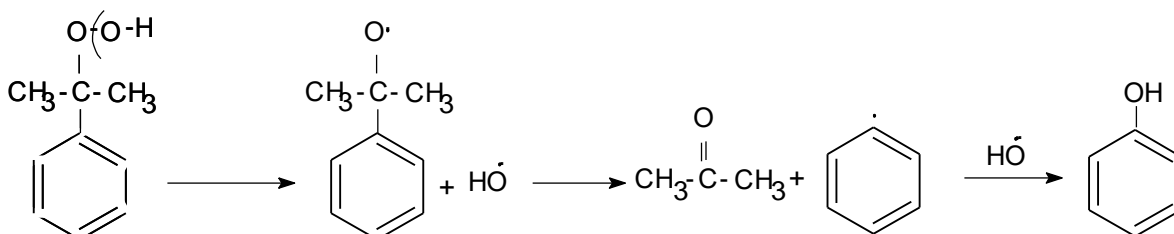
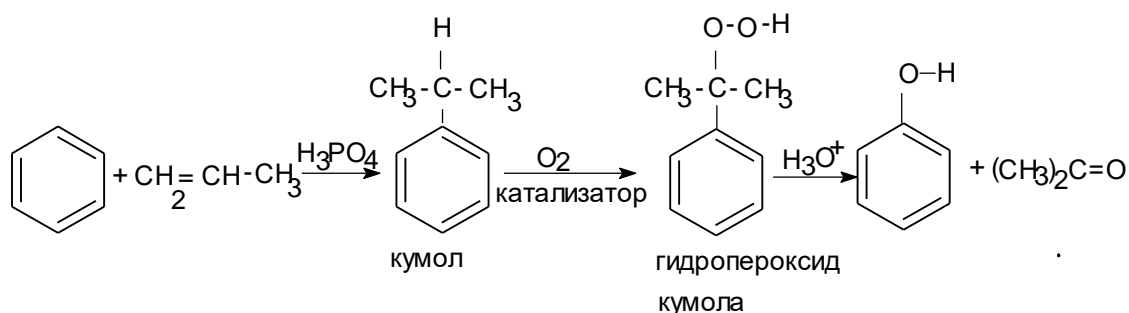
1. Замещение хлора или сульфогруппы в ароматическом кольце гидроксид-ион



Интерес к промышленному производству фенола был обусловлен взрывчатыми свойствами пикриновой кислоты и его аммониевой соли, пикрата аммония. По своей взрывной силе эта соль не уступает тротилу.

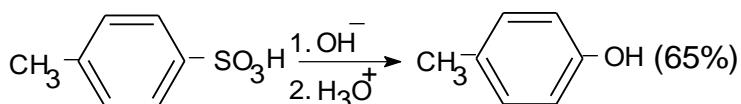


2. Окисление кумола кислородом воздуха и разложение образующегося гидропероксида кумола при нагревании с кислотой. Основное достоинство этого метода в том, что образуется не только фенол, но и еще - ацетон.

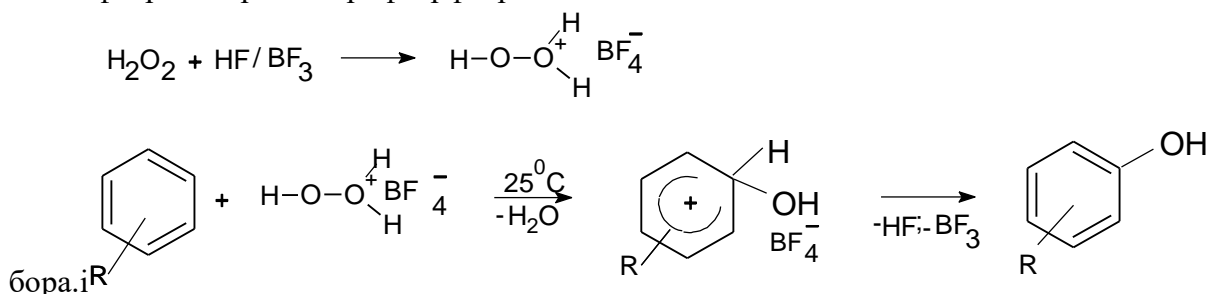


Лабораторные способы получения

1. Плавление ароматических сульфокислот со смесью едкого натра и едкого кали (реакция щелочного плавления»).



2. Для окисления алкил бензолов используют смесь также пероксид водорода (30%) и смесь фтороводорода с трифторборидом

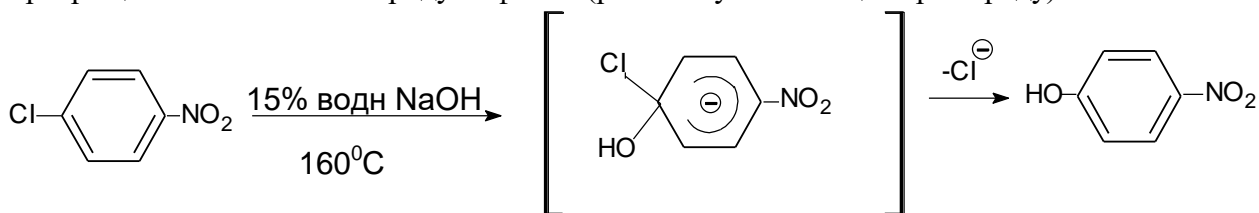


Электрофильный характер реакции подтверждается преобладанием о- и п-изомеров при окислении моноалкилбензолов.

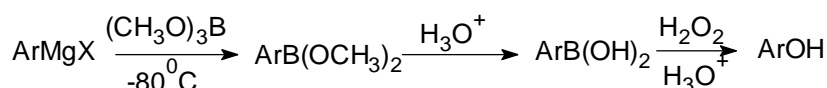
3. Арилгалогениды почти не реагируют с водными растворами щелочей, они

подвергаются гидролизу до соответствующих фенолов в относительно мягких условиях, если содержат электронооттягивающие группы в орто- и (или) пара-положении по отношению к галогену. Эти реакции протекают через присоединение гидроксид-иона к бензольному кольцу с образованием аниона, который, отщепляя галогенид-ион,

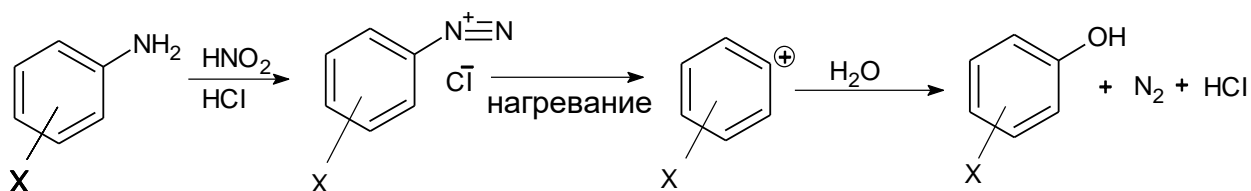
превращается в конечный продукт-фенол (раннее нукл. замещ. в аром. ряду)



В общем, случаи арилгалогениды превращаются в фенолы через магний органические соединения, а в не результате гидролиза. Сначала на реактивГриньяра действуют метиловым эфиром борной кислоты, а затем окисляют полученную арилборную кислоту разбавленным пероксидом водорода до фенола.



4. Следующий общий метод – разложение солей диазония в водном растворе. Соли диазония получают их ароматических аминов, обрабатывая их азотистой кислотой. Соли диазония неустойчивы и легко распадаются с выделением азота и арил- радикала.

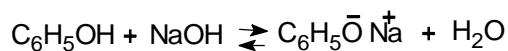


Химические свойства.

Реакции фенолов можно подразделить на три группы на основании участия в них связей О-Н, С-О или ароматического кольца. Разрыв С-О связи встречается редко. Это связано со структурными особенностями фенола (см. ранее), в результате которых углерод двоексвязан с углеродом и как следствие, связь становится прочнее.

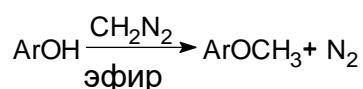
Реакции протекающие с участием О-Н связи.

1. Фенол является слабой кислотой и в отличие от спиртов растворяется в водных растворах щелочи, образуя феноляты:

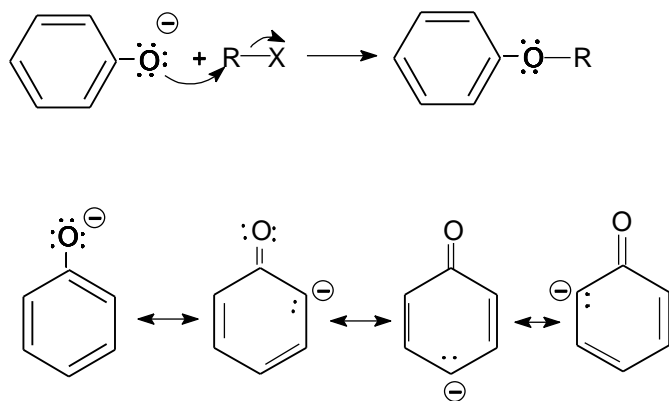


Последние, будучи солями слабых кислот, частично гидролизуются в водном растворе, который поэтому обладает щелочной реакцией.

2. Реакции с диазоалканами. При этом образуются не сложные (как в случае карб. кислот), а простые арилалкиловые эфиры:

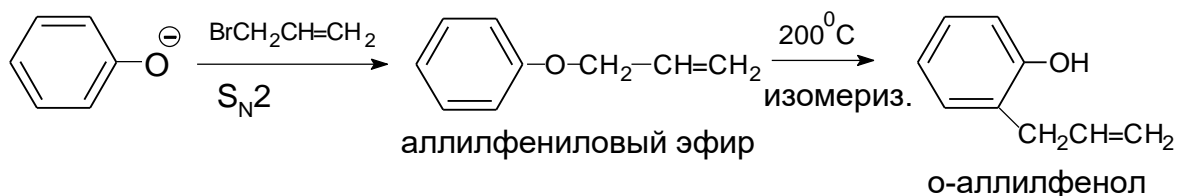


3. Реакция Вильямсона представляет собой взаимодействие алкоксид-иона с алкилирующими агентами (например, алкилгалогенидом). Поскольку атом кислорода алкоксид-иона при этом алкируется, то реакции такого типа называют «О-алкилирование».

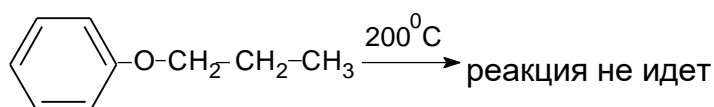


Феноксид-ион стабилизирован резонансом и имеет частичные отрицательные заряды на трех атомах углерода бензольного кольца. Но, несмотря на наличие отрицательных зарядов в кольце не происходит по следующим причинам. Во-первых, алкилирование по кислороду протекает быстрее, чем по углероду. Во-вторых, в результате алкилирования по кислороду образуется устойчивый эфир, и реакции дальше уже не идет.

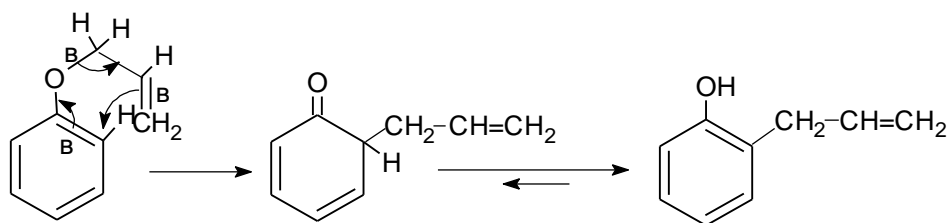
В отличие от простых О-алкилированных фенолов аллилфениловые эфиры при высокой температуре неустойчивы. При высоких температурах простые аллилариловые эфиры изомеризуются с образованием замещенных в кольце фенолов.



В тех же условиях n-пропиловый эфир не изомеризуется – эфир устойчив.



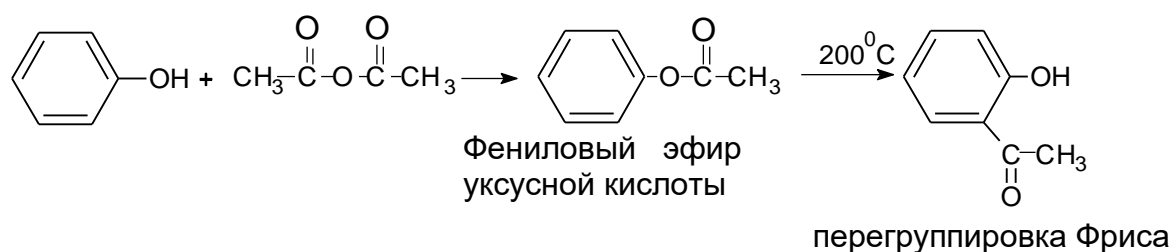
Изомеризация аллилфениловых эфиров, известна под названием перегруппировка Кляйзена, осуществляется через циклическое переходное состояние, которое, как показано ниже, приводит к равновесию между О-алкилированными и С-алкилированными фенолами. Поскольку в результате перегруппировки получается продукт С-алкилирования, говорят, что в ряду фенолов С-алкилирование термодинамически выгоднее, чем О-алкилирование.



связи "В" разрываются

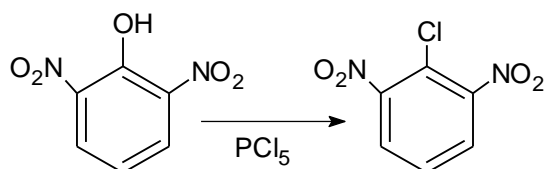
Следует также отметить, что в полярных растворителях (ацетон) имеет место О-алкилирование, а неполярных – С-алкилирование. Это объясняется тем, что в полярных растворителях фенолят легко диссоциирует на ионы и феноксид-ион атакует электрофильный центр, давая продукт О-алкилирование.

4. Фенолы, взаимодействуя с ангидридами кислот, образуют сложные эфиры фенолов:



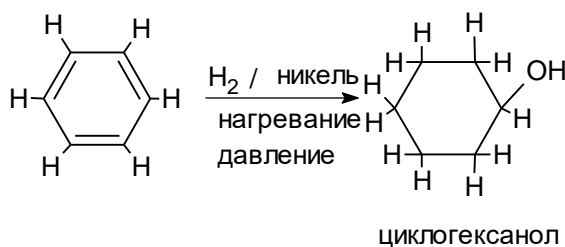
Реакции по С-О связи.

Ранее этот вопрос уже обсуждался, но тем не менее при наличии электроноакцепторных заместителей в положении 2 и 6 в молекуле фенола, например 2,6-динитрофенолы, возможно замещение –ОН группы.



Реакции с участием ароматического ядра.

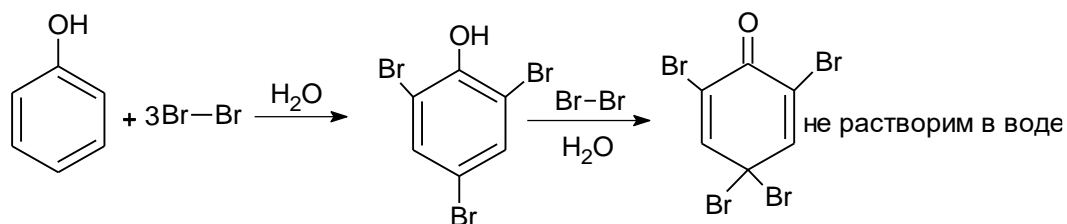
1. Восстановление. Каталитическое гидрирование приводит к восстановлению ароматического кольца. А в результате, образуются циклоалканола.



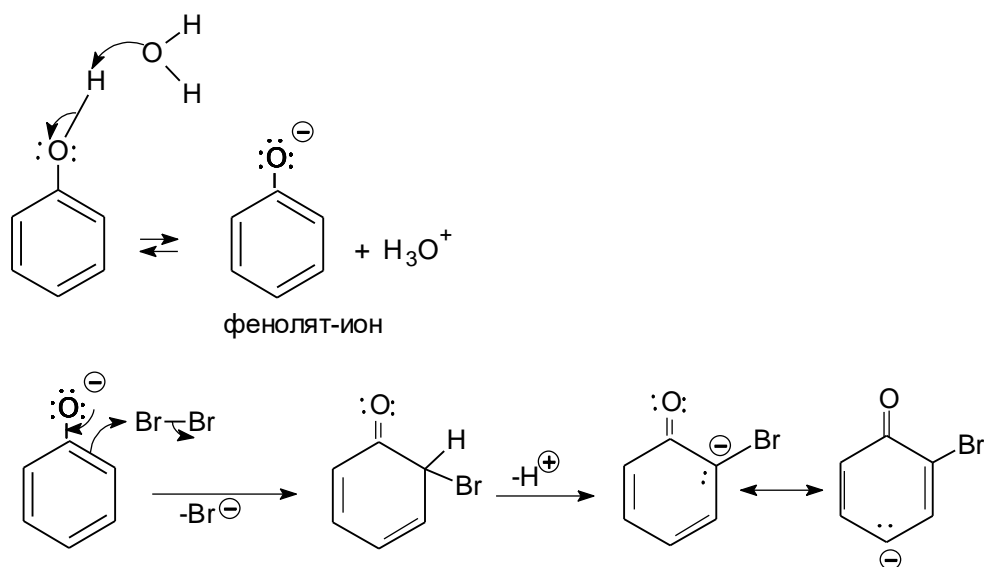
2. Галогенирование. Гидроксильная группа является источником электронов для ароматического ядра фенолов, которые в результате этого легко вступают в реакции электрофильного ароматического замещения (см. аром. электроф. замещ.).

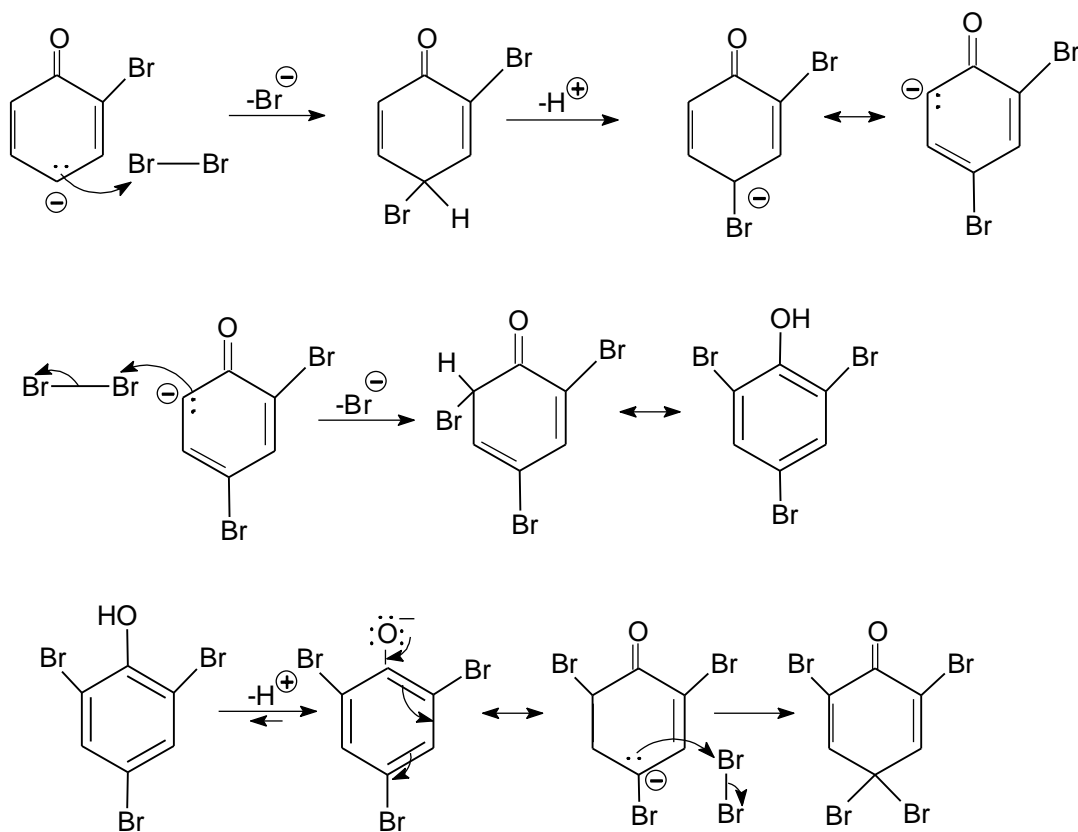
Обычно фенолы и их простые эфиры настолько реакционноспособны, что для проведения реакции галогенирования не требуется катализатора. Тщательно подбирая условия можно ввести два или три атома галогена.

При бромировании фенола бромной водой быстро образуется 2,4,6-трибромфенол. Избытком бромной воды это соединение бромится дальше в 2,4,4,6-тетрабромциклогекса-2,5-диенон.



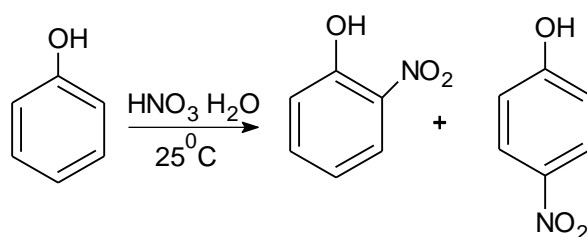
Реакционноспособным субстратом является анион фенола. Он гораздо более реакционноспособен по отношению к электрофилу, чем сам фенол. Т.е. анион фенола более сильный нуклеофил, чем сам фенол.



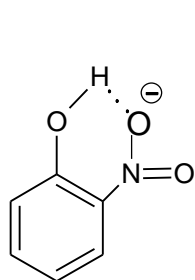


При бромировании, введение каждого атома брома, продукт становится все более кислым и каждый образующийся продукт быстро превращается в анион и подвергается дальнейшему бромированию.

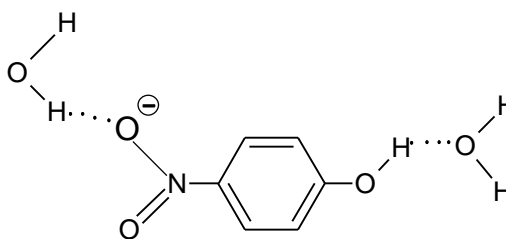
3. Нитрование. Фенол при обработке разбавленной азотной кислотой при комнатной температуре превращается в смесь о- и п-нитрофенолов.



о-Нитрофенол легко отделяется от п-нитрофенола перегонкой с паром. При конденсации пара о-нитрофенол отделяется от воды в дистилляте, и он практически не содержит пара-измера. о-Нитрофенол обладает большей летучестью по сравнению с пара-изомером, потому что в отличие от пара-изомеров он образует внутримолекулярную водородную связь. п-Нитрофенол взаимодействует с водой с образованием водородных связей. И это понижает его летучесть.

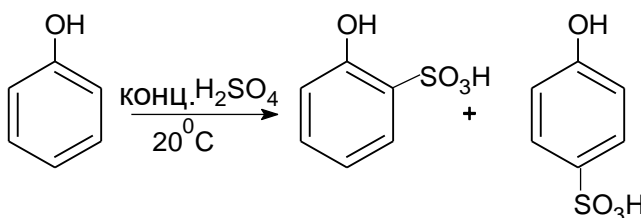


внутримолекулярная
водородная связь



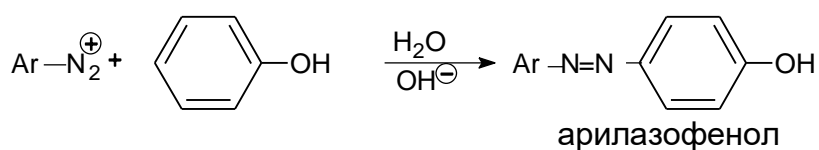
межмолекулярные
водородные связи

4. Сульфирование. Фенол сульфуруется при комнатной температуре с образованием приблизительно равных количества орто- и пара-продуктов.



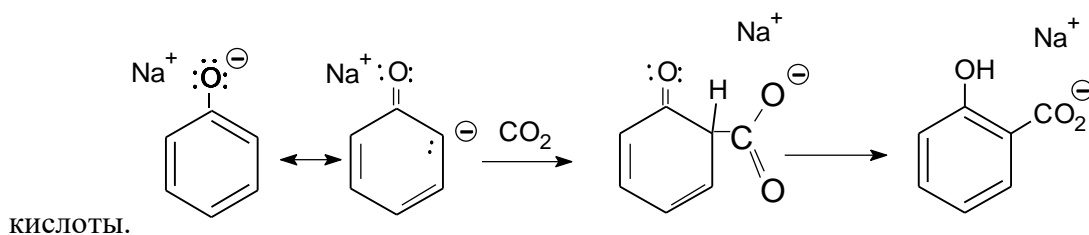
Если реакцию проводить при более высокой температуре, то преобладает пара-изомер (так как пара-изомер более устойчив и равновесие при 100°C приводит к его большому количеству).

1. Азосочетание. Фенолы, а особенно феноксид-ионы взаимодействуют с солями диазония с образованием арилазофенолов.



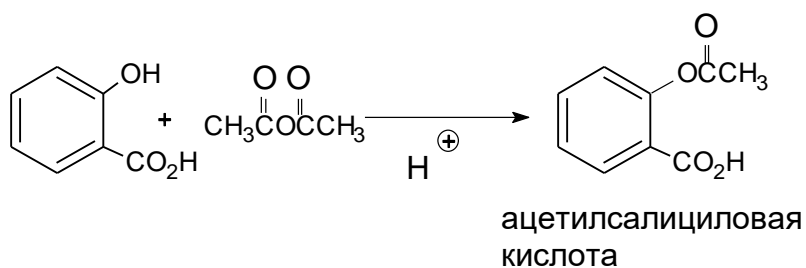
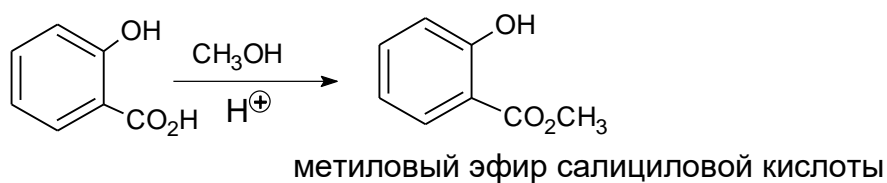
Арилазофенол применяют как красители.

6. Реакция Кольбе. В данном случае феноксид-анион взаимодействует с диоксидом углерода (слабый электрофил), давая соль карбоновой

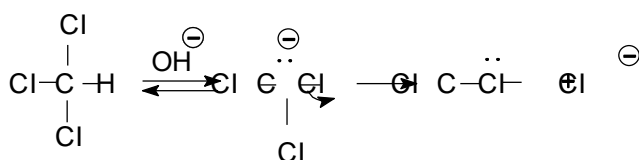


Эта реакция идет с феноксид-ионом, а не самим фенолом. Т.к. феноксид - ион –гораздо более сильный нуклеофил, чем фенол. В этой реакции нужен сильный нуклеофил для того, чтобы скомпенсировать слабую реакционную способность диоксида углерода как электрофила.

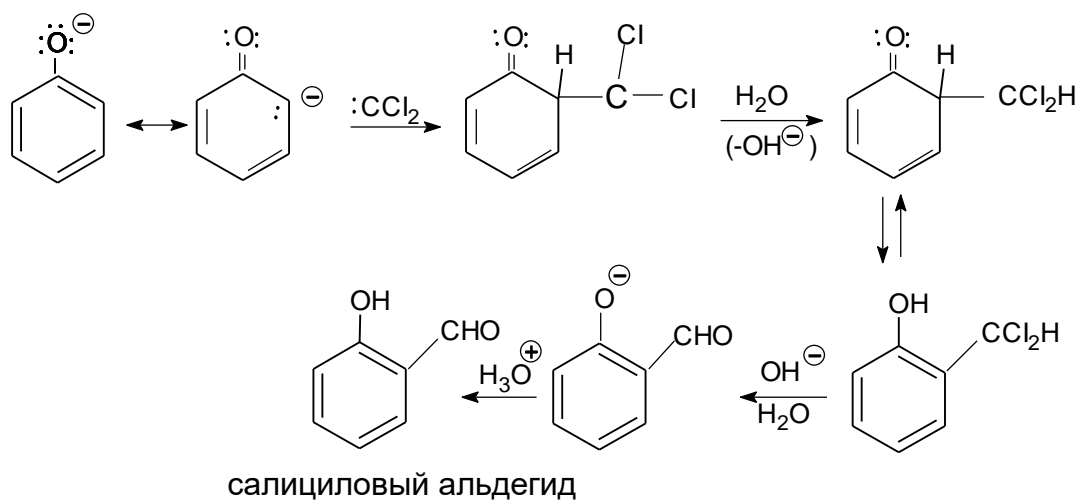
Ацетилсалициловую кислоту (аспирин) и метиловый эфир салициловой кислоты получают из салициловой кислоты.



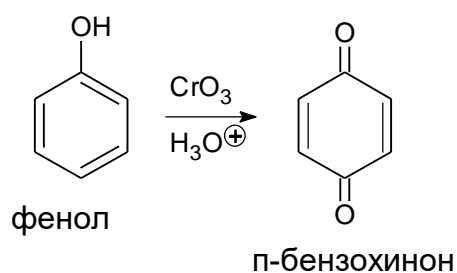
7.Реакция Реймана-Тимана. При взаимодействии хлороформа с едким натром в результате α -элиминирования образуется дихлоркарбен.



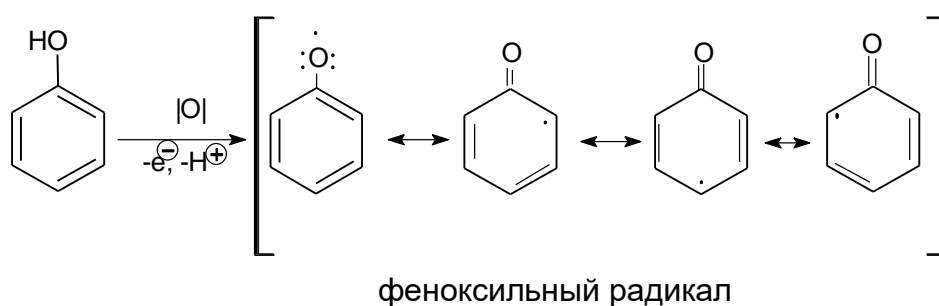
В реакции под действием электрофильного карбена на фенолят натрия возникает дигалогенид, при гидролизе которого получается альдегид.



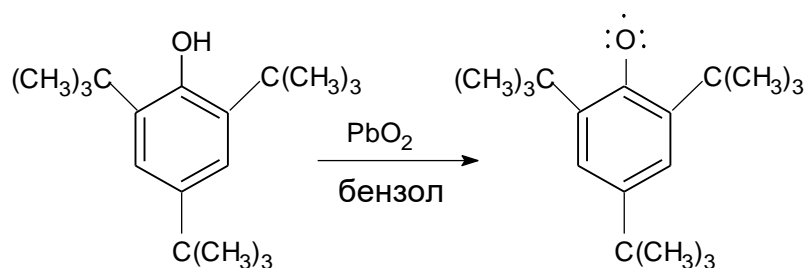
8.Окисление. Под действием хромовой кислоты фенолы окисляются в хиноны. Фенол превращается в п-бензохинон:



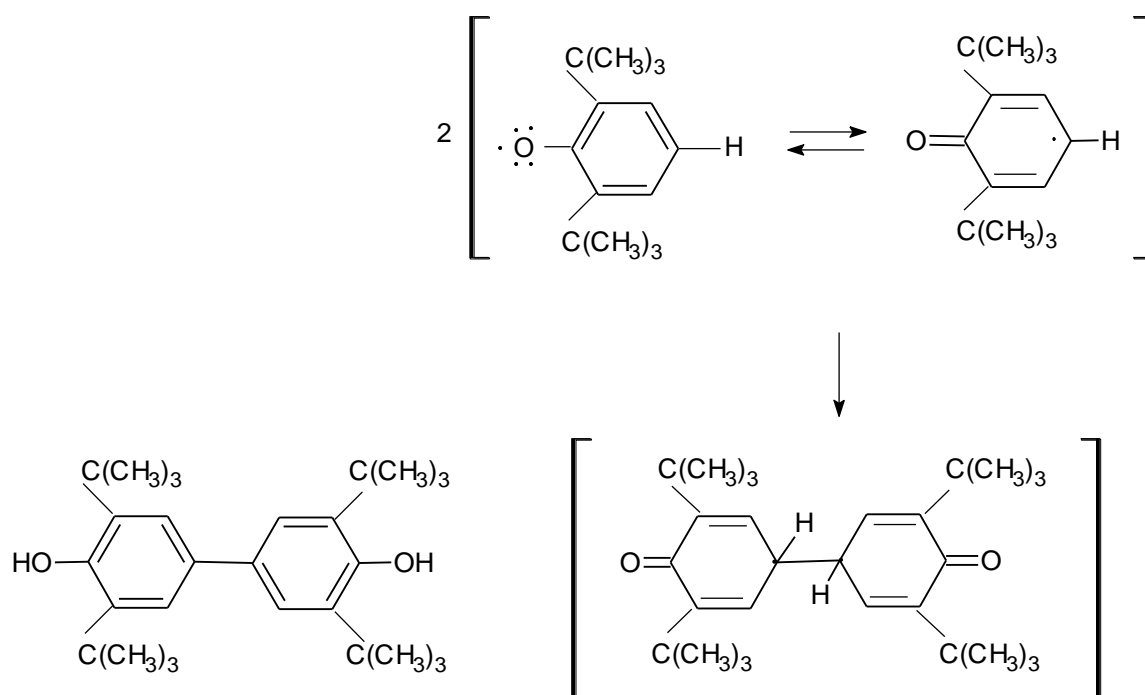
В ряде случаев процесс окисления фенола оказывается весьма сложным, протекающим с образованием радикалов. В этих случаях первой стадией является образование стабилизированного резонансом фенокисьного радикала.



Дальнейшие реакции образовавшегося радикала зависят от природы заместителей в кольце. Объемистые заместители в орто- и пара-положениях по отношению к кислороду стабилизируют радикал, бензольном растворе. Так, 2,4,6,-три-трет-бутилфенол в бензольном растворе образует устойчивый радикал, окрашенный в синий цвет.



Если пара-положению не блокировано объемистой группой, может произойти димеризация радикалов по пара-положению.



Другой путь превращения менее пространственно затрудненных феноксильных радикалов – диспропорционирование. В этом процессе два радикала реагируют таким образом, что один из них окисляется, а другой – восстанавливается:

