

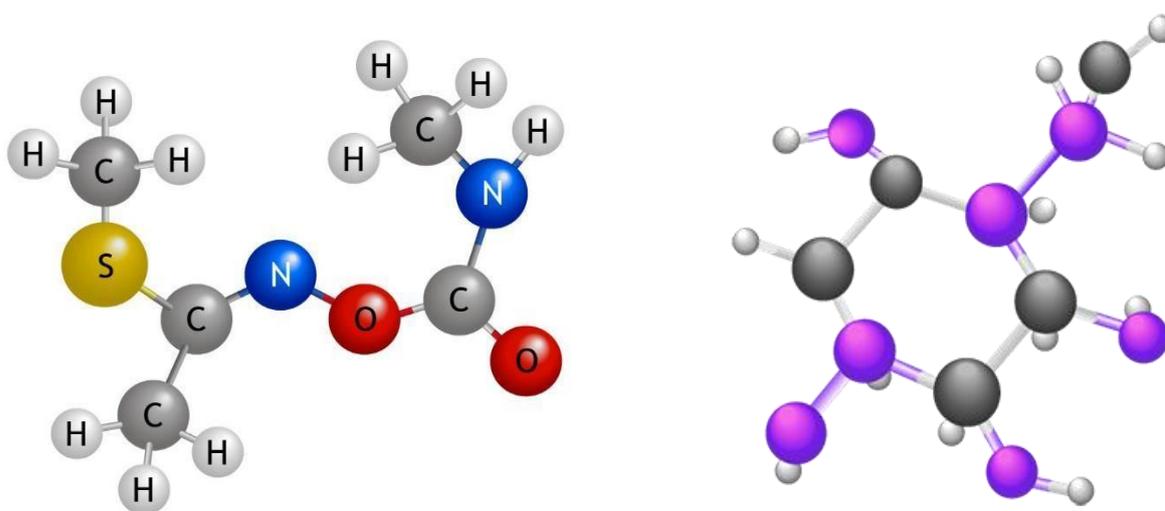
МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И
СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН

Г.А.Ихтиярова, Ш.И.Турдалиева, С.В.Нестерова

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Часть I

Рекомендовано Министерством высшего и средне-специального образования Республики Узбекистан в качестве учебного пособия



ТАШКЕНТ – 2022

Ихтиярова Г.А., Турдиалиева Ш.И., Нестерова С.В.

Органическая химия. Учебное пособие – Ташкент:

2022. –

229с.

Рецензенты:

Валеева Н.Г.

- доц. каф. “Общая химия” ТГТУ, к.т.н., доц.;

Зильберглейт М.А. - проф. каф. “Технология неорганических веществ и общая химическая технология” БГТУ, д.х.н., проф.

Учебное пособие рекомендуется для студентов обучающихся по направлению образования «5320500 – Биотехнология (по отраслям)» ТГТУ и «1-360108 – Конструирование и производство изделий из композиционных материалов» БГТУ, а также технических вузов.

В учебном пособии систематически изложены способы получения, физико-химические свойства, реакции и применение органических соединений, принадлежащих к основным классам. Данное учебное пособие является первой частью, где в конце каждой из 7 глав приведены контрольные вопросы, а также задачи для контроля полученного знания.

O'quv qo'llanma «5320500 – Biotexnologiya (sohalar bo'yicha)» TGTU va «1-360108 – Konstruirovaniye i proizvodstvo izdeliy iz kompozitsionnix materialov» BGTU ta'lim yo'nalishi talabalari hamda texnika oliy o'quv yurtlari uchun mo'ljallangan.

O'quv qo'llanmada asosiy sinflarga mansub organik birikmalarning olinish usullari, fizik-kimyoviy xossalari, reaksiyalari va ishlatilishi muntazam ravishda tavsiflangan. Ushbu o'quv qo'llanma birinchi qism bo'lib, 7 bobni tashkil qilgan holda, har bir bobning yakunida nazorat savollari, shuningdek olingan bilimlarni tekshirish uchun masalalar keltirilgan.

The textbook is recommended for students studying in the direction of education «5320500 – Biotechnology (by industry)» TSTU and «1-360108 – Design and production of products from composite materials», BSTU as well as technical universities.

In the tutorial systematically are described the methods of production, physical and chemical properties, reactions and the use of organic compounds belonging to the main classes. This tutorial is the first part, where at the end of each of the 7 chapters there are control questions, as well as tasks to control the acquired knowledge.

ВВЕДЕНИЕ

«Органическая химия» создает теоретический фундамент для развития таких исключительно важных технологических отраслей, как биотехнология, нефтехимический синтез, основной органический синтез, тонкий органический синтез, промышленность полимеров, фармацевтическая промышленность и др.

«Органическая химия» играет важнейшую роль в создании принципиально новых видов продукции и принципиально новых технологий, новых конструкционных материалов и физиологически активных веществ для нужд медицины и сельскохозяйственного производства.

В настоящее время все более сложной задачей становится изучение огромного материала органической химии: изменяются теоретические представления о природе химической связи в органических соединениях и о механизмах реакций, появляются новые соединения, реакции, технологические процессы. Поэтому довольно трудно в пособии ограниченного объема изложить материал, соответствующий требованиям программы для химических специальностей высших учебных заведений.

Данное учебное пособие является первой частью, где последовательность изложения материала отличается от обычно принятых. Авторы отказались от традиционного деления на алифатические и ароматические соединения. В основу построения учебного пособия положена классификация углеводов и их производных по характеристическим группам. В начале учебного пособия рассмотрены углеводы как основа построения любого органического соединения. Затем следуют функциональные производные углеводов, заканчивается пособие изложением материала по моно-, ди- и полигалогенопроизводным углеводов алифатического и ароматического ряда. Функциональные производные углеводов рассмотрены в порядке возрастания сложности (степени окисления углеродного атома) характеристической группы, начиная

от соединений с простой связью $C - X$ к карбонильным соединениям и карбоновым кислотам.

Новым является подход к изложению свойств отдельных классов соединений и характеристических групп в зависимости от типа гибридизации электронных орбиталей углеродного атома, непосредственно связанного с характеристической группой. Соединения с несколькими одинаковыми характеристическими группами рассматриваются непосредственно после монофункциональных производных с различными (смешанными) характеристическими группами и описаны в главах, посвященных основным классам органических соединений.

Значительное место отведено описанию номенклатуры, получению, физико-химическим свойствам и механизмов важнейших реакций и практическому использованию достижений органической химии. Отмечается исключительная роль в современной органической химии физических методов исследования, однако излагается только сущность важнейших из них. Более подробные сведения студент может найти в литературных источниках, список которых приведен в конце пособия.

Изучение курса органической химии не обязательно начинать с подробного изучения материала введения. С ним можно знакомиться постепенно, в процессе изучения основного материала.

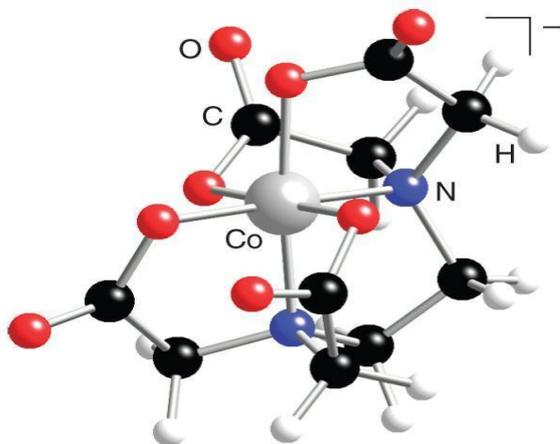
Преимущества учебного пособия, по мнению авторов, кроются в применяемой системе изложения материала, что позволяет весьма сжато, но на достаточно высоком уровне дать исчерпывающую информацию о всех важнейших классах органических соединений, их получении, физических и химических свойствах, практическом применении. Материал учебного пособия в основном соответствует программе курса органической химии для университетов и технологических вузов.

Особенностью учебного пособия является его адаптация к условиям и возможностям самостоятельной работы студентов.

ГЛАВА I. ОСНОВЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УГЛЕВОДОРОДЫ

I.1. Введение в дисциплину «Органическая химия»



“Органическая химия” может свести с ума. Она представляется мне тропическим лесом полным неожиданностей, непроходимой чащей без конца и без края, куда страшно войти

Ф.Вёлер

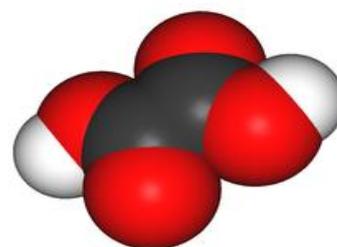
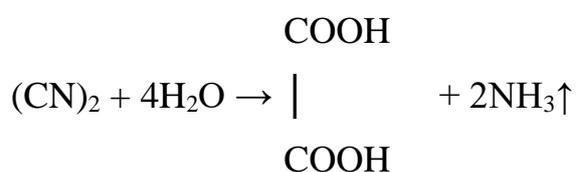
Современный человек знает очень много. Бережно храня духовные и материальные ценности ушедших эпох, обогащаясь опытом предшествующих поколений и постоянно вскрывая новые законы природы и общества, человек неуклонно движется вперед, к манящим вершинам познания. Путь этот непрост, порой извилист и тернист, и каждый шаг требует нелегких усилий, мужества и вдохновения. Но настойчивый поиск всегда бывает вознагражден еще одной золотой крупичей знания, удивительным ощущением прикосновения к истине...

Для приготовления пищи, одежды, красителей, лекарств и т.д. человек издавна научился применять различные вещества. Со временем накапливалось все больше и больше сведений о свойствах тех или иных веществ, совершенствовались способы их получения, переработки и т.д. Причем оказалось, что многие из необходимых человеку веществ могут быть получены им непосредственно. Это вещества минерального происхождения, или неорганические вещества.

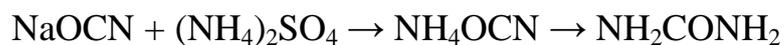


Термин “Органическая химия” впервые ввел шведский химик Йёнс Якоб Берцелиус в 1806 году. В середине XVIII века было открыто большое количество веществ животного и растительного происхождения, которые отличались от веществ “мертвой” природы. Сам Берцелиус был приверженцем

господствовавшего в то время учения – “витализма”. Однако некоторые используемые человеком вещества не могли быть им синтезированы. Их выделяли из организмов животных и из растений. Эти вещества называли органическими. Попытки синтезировать органические вещества в лабораторных условиях оканчивались безуспешно. Вследствие этого в начале XIX в. развилось учение “о жизненной силе”, или витализм (*vita* – жизнь), согласно которому органические вещества возникают только по воле мифической “жизненной силы”, а человек вне живого организма создавать их не может. Это было реакционное учение, которое и тормозило исследование органических веществ и препятствовало развитию науки. Но наука накапливала все новые и новые факты, в том числе и сведения об органических веществах, которые подрывали устои теории виталистов. Наконец, открытия 30–50-х гг. XIX в. полностью опровергли доводы виталистов и способствовали утверждению материалистических принципов в науке. В 1824 г. немецкий ученый и врач Фридрих Вёлер (1800–1882 г.) впервые в истории из неорганических веществ (дициана и воды) синтезировал органическое вещество – щавелевую кислоту:



В 1828г. нагреванием циановокислого натрия с сернокислым аммонием Вёлер синтезировал мочевины – продукт жизнедеятельности животных организмов.



Так же, 22 февраля 1828 года он написал письмо своему учителю и другу, знаменитому шведскому ученому Якобу Берцелиусу (1179–1848гг.): *“Я не в силах больше молчать и должен сообщить Вам, что могу получать мочевины без помощи почек, без помощи собаки, человека и вообще без участия какого-либо живого существа”*.

Синтез мочевины – а именно это осуществил Вёлер – было нечто новое и неслыханное. Именно он вошел в историю как первый пример искусственного получения из двух неорганических веществ – аммиака NH_3 и циановой кислоты HOCN – вещества, относящегося к типичным органическим, “живым” веществам – мочевины:



Friedrich Wöhler
(1800 – 1882)

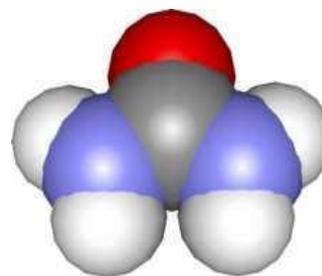
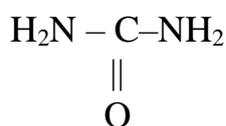


Рис.1. Мочевина (карбамид)

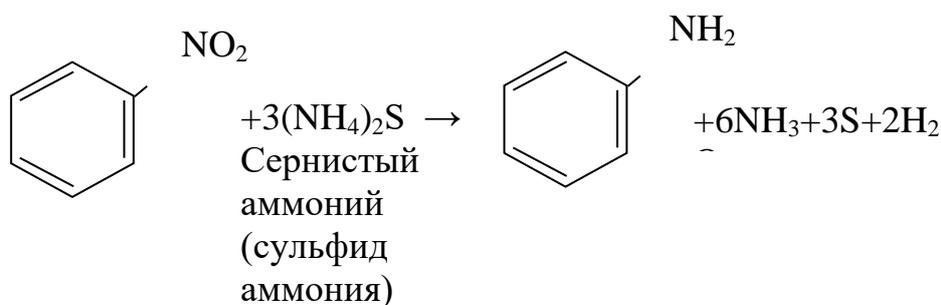
Считалось, что все органические вещества обладают одной очень важной особенностью: думали, что все они образуются только под действием особой жизненной силы (вита – жизнь). Цитата того времени: *“То, что из основных*

веществ создает живой организм, ни один химик никогда не сможет получить в колбе или тигле”.

О самой “жизненной силе” ученые не знали ничего. Однако и без этих знаний человек издавна умел получать различные органические вещества, например, уксус и спирт при брожении сахара. Мочевина также уже была известна к этому времени. Но считалось принципиально невозможным получить тот же уксус из составляющих его элементов.

Именно по этой причине выводы Вёлера были революционными. Он сам с осторожностью закончил свою работу словами: *“Я воздерживаюсь от каких-либо выводов, которые, естественно, напрашиваются на основании этих фактов”.*

Опыты Вёлера положили начало органическому синтезу. В 1842г. русский химик Н.Н.Зинин (1812–1880гг.) восстановлением нитробензола получил анилин:



Французский ученый М.Бертло (1827–1907гг.) в 1854г. из глицерина и жирных кислот получил жиры, а в 1863г. – ацетилен из водорода и углерода. Эти открытия сыграли огромную роль в развитии науки вообще, а химии в особенности. Ученые-химики постепенно стали отходить от виталистических позиций и склоняться к тому, что и органические вещества человек может получить из химических элементов. Принцип противопоставления веществ органических и неорганических обнаружил свою несостоятельность. В

настоящее время все вещества по-прежнему делят на органические и неорганические, однако смысл в этом заложен иной. Органическими называют вещества, содержащие в своем составе углерод, их ещё называют соединениями углерода. Способность углерода образовывать полимерные цепочки порождает огромный класс соединений на основе углерода, которых значительно больше, чем неорганических, и изучением которых занимается органическая химия. Вещества же, в состав которых углерод не входит, называют неорганическими. Правда, есть ряд соединений, имеющих в своем составе углерод и относящихся все равно к неорганическим веществам: CO и CO₂, CS₂, H₂CO₃ и её соли. Все они по составу и свойствам сходны с неорганическими соединениями.

Органическая химия изучает соединения углерода с другими элементами. Углерод образует как органические, так и неорганические вещества. К неорганическим веществам относят оксид углерода (IV) (углекислый газ) CO₂, оксид углерода (II) (угарный газ) CO, угольную кислоту H₂CO₃ и ее соли – карбонаты (например, карбонат кальция CaCO₃).

Особенности органических соединений.

Отличительной особенностью органической химии является очень большое число химических соединений с разнообразными свойствами. Число органических веществ во много раз превосходит количество неорганических соединений.

Большинство органических веществ образовано небольшим количеством элементов. Элементы, входящие в состав большинства органических веществ, называются органогены. К органогенам относятся: углерод C, водород H, кислород O, азот N, сера S, фосфор P.

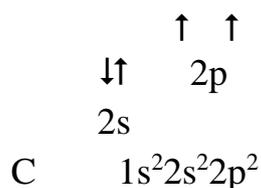
Большинство органических веществ являются горючими (неорганические вещества в большинстве своем не горят), а при незначительном нагреве (иногда всего до 70-80⁰C) они плавятся и разлагаются.

Особенность органической химии связана с исключительными свойствами атома углерода.

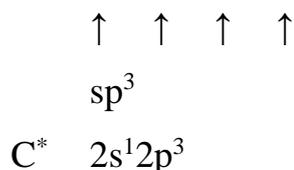
1. Углерод находится во втором периоде, IV группе, главной подгруппе таблицы Менделеева и занимает среднее положение между типичными металлами и типичными неметаллами.

2. В подавляющем большинстве органических соединений углерод четырехвалентен (валентность углерода IV была установлена немецким ученым Ф.Кекуле (1829 – 1896гг.) в 1857 году).

Казалось бы, для углерода должна быть характерна валентность II за счет двух неспаренных *p*-электронов в невозбужденном состоянии:



В действительности атом углерода при образовании органических соединений переходит из основного электронного состояния в возбужденное:



За счет четырех неспаренных электронов углерод и может образовать четыре связи.

3. Углерод практически единственный элемент, атомы которого способны соединяться друг с другом и образовывать непрерывные цепи – линейные, разветвленные, циклические.

4. Как правило, химические связи в органических молекулах являются ковалентными, что определяет характерные для этих таких соединений физические свойства: низкие температуры плавления и кипения, малая растворимость в воде, растворимость в органических растворителях.

I.2. Теория химического строения А.М. Бутлерова

Через 10 лет после синтеза мочевины “отец” органической химии Ф.Вёлер написал: *««Органическая химия» может свести с ума. Она представляется мне тропическим лесом полным неожиданностей, непроходимой чащей без конца и без края, куда страшно войти».*

Число известных, в том числе и вновь синтезированных органических соединений быстро росло. Если в 1822 году было известно 80 веществ, выделенных из растений и животных; к 1847 году их стало около 500, а в 1900 году уже 100000. При этом более и менее приемлемой классификации этих соединений не было.

19 сентября 1861 года русский ученый, профессор Казанского университета Александр Михайлович Бутлеров доложил на съезде немецких естествоиспытателей и врачей идеи нового учения, которые затем оформились в основу основ органической химии.

Основные положения теории химического строения.

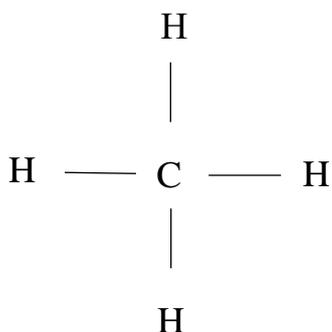
1. Свойства веществ определяются их качественным, количественным составом и химическим строением.

2. Химическим строением вещества называется порядок связи атомов в молекуле с учетом их взаимодействия между собой. Молекула каждого химического вещества обладает однозначным строением, и, следовательно, ему соответствует одна структурная формула.

3. Атомы элементов, образующие молекулу, соединяются в соответствии с их валентностями, причем углерод имеет валентность IV.

4. Атомы и группы атомов взаимно влияют друг на друга.

В органических соединениях связи принято обозначать черточками, например,

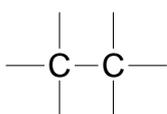


Каждая черточка означает общую электронную пару

При соединении двух атомов углерода могут быть использованы 1, 2 или 3 валентности каждого из них. В зависимости от этого различают одинарные, двойные и тройные связи между атомами углерода.

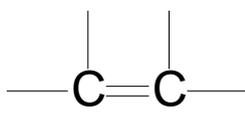
Связи между атомами углерода

одинарные
(простые)



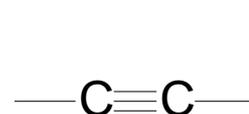
C : C

двойные



C :: C

тройные



C ::: C

Формулы органических соединений могут быть записаны различным образом.

Формулы органических соединений

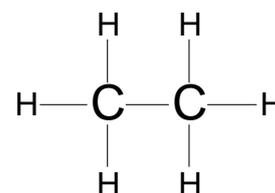
общая формула
(брутто-формула)

C₂H₆

сокращенная

CH₃ – CH₃

развернутая



При записи уравнений химических реакций чаще пользуются сокращенной записью, при обсуждении механизма реакции – развернутыми формулами.

Изомерия.

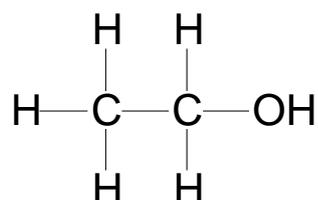
Теория А.М.Бутлерова (1828–1886гг.) позволила объяснить такое распространенное для органической химии явление как существование изомеров.

Изомерия – явление существования веществ с одинаковым составом и молекулярной массой, но различным строением и физико-химическими свойствами.

Например, общей формуле C_2H_6O соответствуют два соединения.

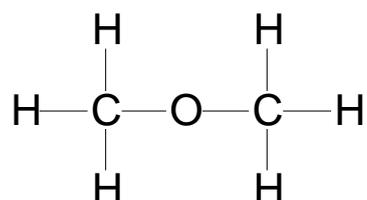


этиловый спирт



$$t_{\text{кипения}} = 78^{\circ}\text{C}$$

диметиловый эфир

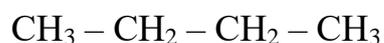


$$t_{\text{кипения}} = 38^{\circ}\text{C}$$

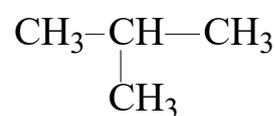
Существует несколько видов изомерии. Наиболее распространенными являются следующие:

Структурная изомерия

Изомерия углеродной цепи (углеродного скелета)

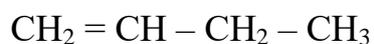


n-бутан

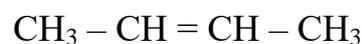


2-метилпропан

Изомерия положения кратной связи

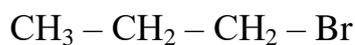


бутен-1

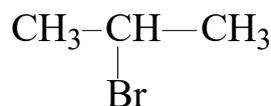


бутен-2

Изомерия положения функциональных групп

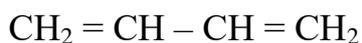


1-бромпропан



2-бромпропан

Межклассовая изомерия



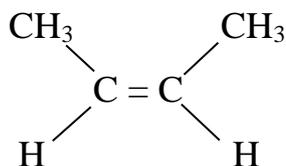
бутадиен-1,3



бутин-2

Пространственная изомерия

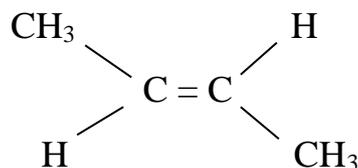
Для соединений с двойными связями характерна пространственная цис- и транс-изомерия.



бутен-2

цис-изомер

(одинаковые заместители
расположены по одну сторону
от двойной связи)



бутен-2

транс-изомер

(одинаковые заместители
расположены по разные
стороны от двойной связи)

1.3. Классификация органических соединений



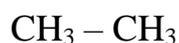
Классификация органических веществ основывается на теории химического строения органических соединений, изложенной А.М.Бутлеровым в 1861 г. Известно, что к одному классу должны относиться соединения, сходные по структуре.

Основу любого органического вещества составляет последовательность химически связанных атомов углерода, т.е. углеродный скелет – наиболее прочная и мало изменяемая часть сложного органического вещества. По строению углеродного скелета органические вещества принято разделять на три большие группы: ациклические, карбоциклические и гетероциклические.

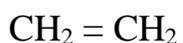
Современная классификация основана на теории химического строения.

По строению углеродной цепи различают 3 больших ряда соединений.

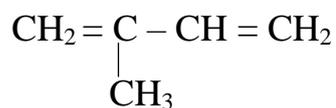
1. Ациклические соединения – вещества, содержащие в молекуле прямую или разветвленную, но не замкнутую цепь углеродных атомов. К этой группе относятся предельные и непредельные углеводороды и их производные, такие как



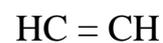
этан;



этилен;



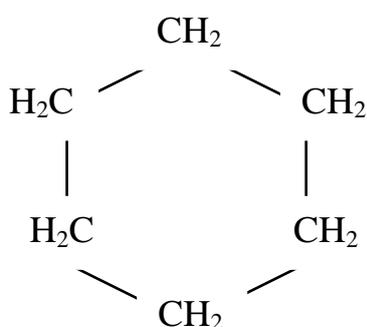
изопрен;



ацетилен

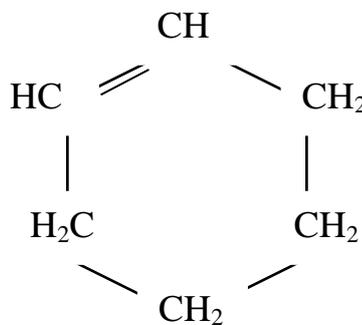
2. Карбоциклические соединения – вещества, имеющие в составе своей молекулы циклы (кольца) из углеродных атомов. Среди них различают соединения:

а) алициклические предельные и



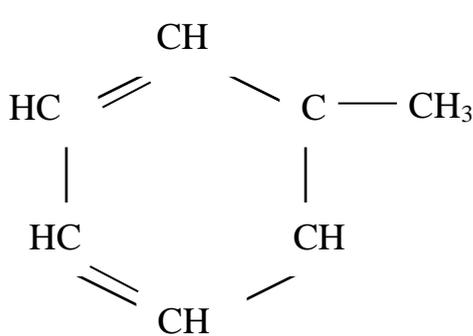
непредельные

циклогексан

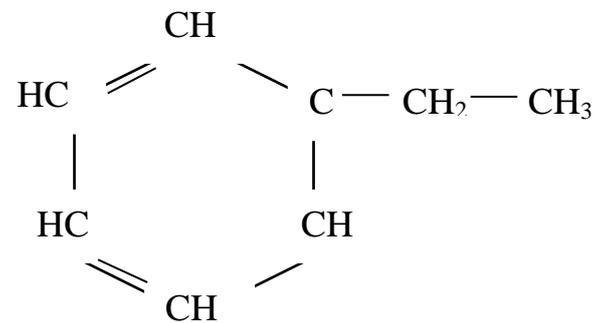


циклогексен

б) ароматические (с бензольным ядром)

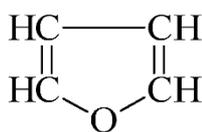


толуол

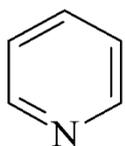


этилбензол

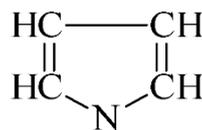
3. Гетероциклические соединения – вещества, содержащие в составе своих молекул замкнутые кольца, в которые кроме атомов углерода входят атомы других элементов (гетероатомы), например:



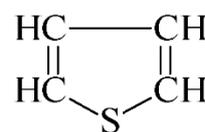
фуран



пиридин



пиррол



тиофен

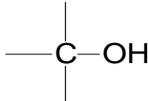
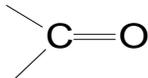
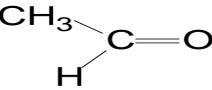
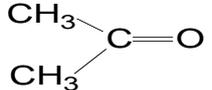
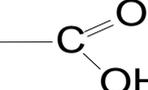
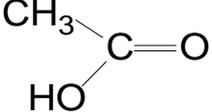
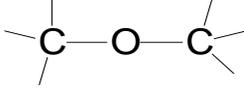
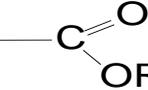
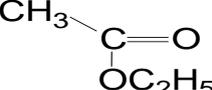
В гетероциклических органических соединениях название «углеродный скелет» становится условным, так как в него входят не только атомы углерода.

Классификация на основе имеющихся функциональных групп.

Функциональными группами называются определенные группировки атомов, которые обуславливают специфические химические свойства органических соединений (табл.1).

Таблица 1.

Название классов соединений по функциональным группам

Функциональная группа	Название функциональной группы	Класс соединения	Примеры соединений
-F, -Cl, -Br, -I	галогены (Hal)	галогено-производные	CHCl ₃
	гидроксил	спирты	CH ₃ - CH ₂ - OH
	карбонил	альдегиды	
		кетоны	
	карбоксил	карбоновые кислоты	
		простые эфиры	CH ₃ - O - CH ₂ CH ₃
		сложные эфиры	
>C - O - O - C<		перекисные соединения	CH ₃ - O - O - CH ₃

Все органические соединения образуют гомологические ряды.

Гомологический ряд – ряд веществ, подобных по строению и свойствам, но отличающихся по количеству групп – CH_2 (метиленовых групп).

Группа – CH_2 – называется гомологической разностью.

Гомологами называются члены гомологического ряда.

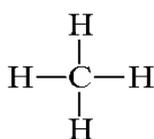
Приведем примеры гомологических рядов некоторых органических соединений (табл.2).

Таблица 2.

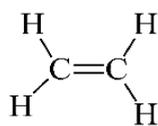
Гомологический ряд некоторых органических соединений

Гомологический ряд алканов		Гомологический ряд спиртов	
CH_4	метан	CH_3OH	метанол
$\text{CH}_3 - \text{CH}_3$	этан	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{OH}$	этанол
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	пропан	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$	пропанол
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	бутан	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$	бутанол
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	пентан	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$	пентанол

Каждая группа делится на классы веществ, молекулы которых содержат характерные для данного класса группы атомов, называемые функциональными группами. Примеры функциональных групп: галогены (-F, -Cl, -Br, -I), гидроксил (-OH), карбонил ($>\text{C}=\text{O}$), карбоксил (-COOH), аминогруппа (-NH₂), нитрогруппа (-NO₂), сульфогруппа (-SO₃H). Функциональные группы определяют главнейшие направления химических превращений органических веществ, т.е. обуславливают химические свойства данного класса соединений. Органические вещества, в которых к углеродному скелету присоединены только водородные атомы, называются углеводородами:

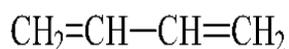


метан



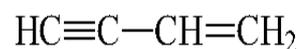
этилен

этен



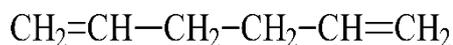
бутадиен-1,3;

дивинил

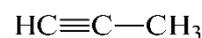


винилацетилен;

бутен-3-ин-1.



гексадиен-1,5; диаллил



пропин; метилацетилен

Таким образом, органические соединения можно разделить на следующие основные классы (табл.3):

Таблица 3.

Классы органических соединений

Функциональная группа	Название группы	Классы соединений	Общая формула	Пример
-OH	Гидроксип	Спирты	R-OH	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ этиловый спирт
		Фенолы		 фенол
>C=O	Карбонил	Альдегиды	$\begin{array}{l} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$	CH_3CHO уксусный альдегид
		Кетоны	$\begin{array}{l} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{R} \end{array}$	CH_3COCH_3 ацетон
$\begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$	Карбоксип	Карбоновые кислоты	$\text{R}-\begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$	CH_3COOH уксусная кислота
-NO ₂	Нитрогруппа	Нитро-соединения	R-NO ₂	CH_3NO_2 нитрометан
-NH ₂	Аминогруппа	Амины	R-NH ₂	 анилин
-F, -Cl, -Br, -I (Hal)	Фтор, хлор, бром, иод (галоген)	Галогено-производные	R-Hal	CH_3Cl хлористый метил

Примечание: к функциональным группам иногда относят двойную и тройную связи.

В приведенных формулах **R** – одновалентный углеводородный радикал формулы C_nH_{2n+1} , т.е. остаток который получается при отнятии от молекулы предельного углеводорода одного атома водорода.

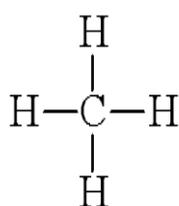
Алканы		Радикалил (R)	
Формула	Название	Формула	Название
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	Метан	$-\text{CH}_3$	Метил
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	Этан Пропан	$-\text{CH}_2 - \text{CH}_3$ $-\text{C} - \text{C} - \text{C}$ $\text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_3$ $ $	Этил Пропил Изопропил (втор-пропил)
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	Бутан	$-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2$ $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_3$ $ $	И-бутил Втор-бутил
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Изобутан (2-метилпропан)	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Изобутил (перез-изобутил) Трет-бутил
C_nH_{2n+2}	алкан	C_nH_{2n+1}	алкал

Радикалы – это группировки атомов (или часть молекулы), имеющие определенную (но не абсолютную) устойчивость, остающиеся незатронутыми при химических превращениях, переходящие без изменений из одного соединения в другое. В свободном виде они не могут быть выделены, однако понятие о радикалах можно использовать при составлении названий сложных углеводородов и других органических соединений.

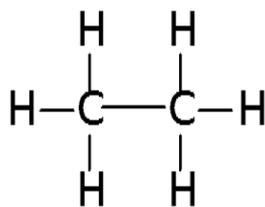
Для углеводородов, кроме классификации по функциональным группам, существует также деление по виду связей в углеводородной цепи. Соединения с простыми (одинарными) углерод-углеродными связями называются предельными, или насыщенными, или парафинами. Соединения с кратными (двойными, тройными) углерод-углеродными связями, называются непредельными или ненасыщенными.

Например:

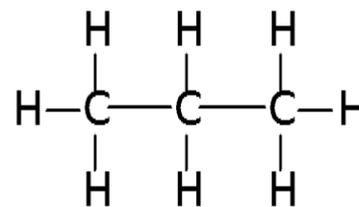
а) предельные углеводороды



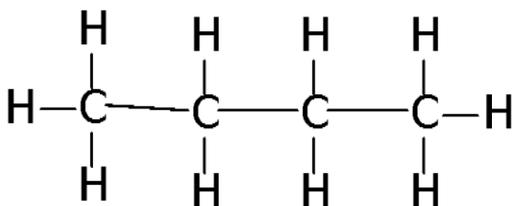
метан



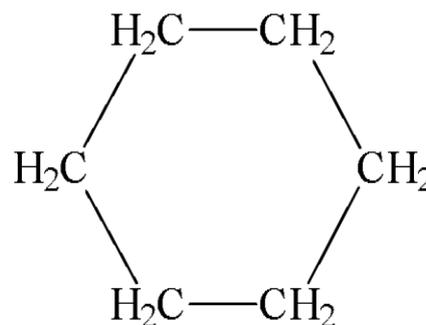
этан



пропан

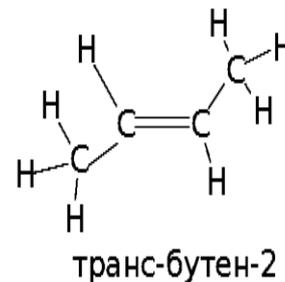
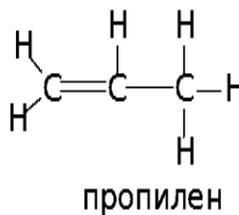
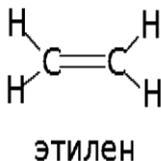
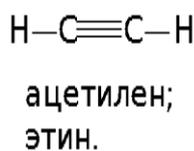


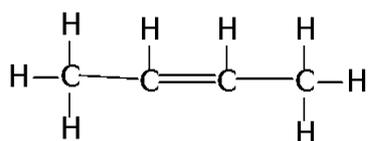
бутан



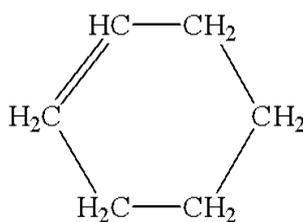
циклогексан

б) непредельные углеводороды

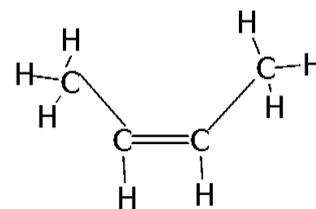




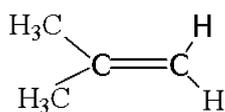
симметричный-бутен-2



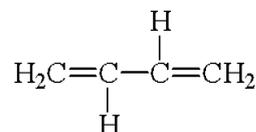
циклогексен



цис-бутен-2



несимметричный-изобутилен,
2-метилпропен



бутадиен-1,3

Соединения с близкими химическими свойствами, отличающиеся по строению друг от друга на любое число групп CH_2 , образуют гомологический ряд, а отдельные члены этого ряда называются гомологами. Например, предельные углеводороды алканы можно расположить в следующий гомологический ряд (табл.4.):

Таблица 4.

Гомологический ряд алканов

формула	название	агрегатное состояние при нормальных условиях	радикал (R)	название радикала
CH_4	метан	$\text{CH}_4-\text{C}_4\text{H}_{10}$ газы	$-\text{CH}_3$	метил
C_2H_6	этан		$-\text{C}_2\text{H}_5$	этил
C_3H_8	пропан		$-\text{C}_3\text{H}_7$	пропил
C_4H_{10}	бутан		$-\text{C}_4\text{H}_9$	бутил
C_5H_{12}	пентан	$\text{C}_5\text{H}_{12}-\text{C}_{15}\text{H}_{32}$ жидкости	$-\text{C}_5\text{H}_{11}$	пентил
C_6H_{14}	гексан		$-\text{C}_6\text{H}_{13}$	гексил
C_7H_{16}	гептан		$-\text{C}_7\text{H}_{15}$	гептил
C_8H_{18}	октан		$-\text{C}_8\text{H}_{17}$	октил
C_9H_{20}	нонан		$-\text{C}_9\text{H}_{19}$	нонил
$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	декан		$-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$	децил
		$\text{C}_{16}\text{H}_{34}-\dots$ твердые		

Явление гомологии связано со способностью углеводородных атомов соединяться между собой в длинные цепи.

Соединения, имеющие одинаковый состав и молекулярный вес, но различное строение молекул, а потому обладающие разными свойствами, называются **изомерами**.

Например, для веществ формулы C_2H_6O существует два изомера, относящихся к разным классам и обладающих совершенно разными свойствами – это этиловый спирт C_2H_5OH с температурой кипения $+78,4^{\circ}C$ и диметиловый эфир CH_3-O-CH_3 с температурой кипения $-24,9^{\circ}C$.

В зависимости от расположения заместителя у различных углеродных атомов (радикалов) каждый член гомологического ряда также образует ряд изомеров, например:



Явление изомерии связано с неодинаковым расположением атомов в молекулах органических веществ, которое и обуславливает многообразие органических соединений.

Таким образом, классификация органических соединений основывается на сходстве и различиях их строения, отображаемых структурными формулами. Поэтому она является генетической, т.е.

показывает развитие органического вещества от простейшего углеводорода до сложного соединения.

I.4. Основное сырье и источники получения органических соединений

Главным сырьем для получения органических соединений являются природные газы, нефть, каменный и бурые угли, сланцы, торф и продукты сельского и лесного хозяйства.

Природные газы. Природные газы обычно сопутствуют нефти и имеют различный состав. Как правило это метан, этан, пропан, бутан и другие углеводороды, сероводород, азот, углекислый газ, а также инертные газы – гелий и аргон.



Помимо использования в качестве топлива природный газ может использоваться как сырьё для органического синтеза. Основными направлениями переработки природных газов являются пиролиз (на ацетилен, водород и газовую сажу), неполное окисление (до окиси углерода), хлорирование (с целью получения хлорсодержащих продуктов).



Нефть – природная маслянистая жидкость, горючее ископаемое; сложная смесь углеводородов с небольшим количеством органических (кислородных, сернистых и азотистых) соединений. Имеет характерный запах, преимущественно черного цвета (бывает черной, иногда почти прозрачной), легче воды, в воде нерастворима.

Существуют несколько теорий происхождения нефти, из которых ни одна ещё не приобрела общего признания. Согласно органической теории, нефть – геохимические измененные остатки некогда населявших земной шар растений и животных.

По неорганической теории, образование нефти происходит в результате действия воды в толщах земного шара на раскаленные карбиды металлов (соединения металлов с углеродом) с последующим изменением получающихся углеводородов под влиянием высокой температуры, высокого давления, воздействия металлов, воздуха, водорода и т.д.

Нефть – важнейший источник топлива, масел, сырья для химической промышленности, различных нефтепродуктов. Основным (первичным) процессом переработки нефти является её перегонка, в результате которой образуются следующие нефтепродукты: бензин, лигроин, керосин, соляровое масло, мазут, вазелин, парафин, гудрон. Вторичные процессы переработки нефти (крекинг, пиролиз) дают возможность производить больше и высшего качества бензин, различные углеводороды, главным образом ароматические (бензол, толуол). Большое значение имеют, как топливо и как сырье для химической промышленности, попутные нефтяные газы и газы крекинга нефти. Нефтяные газы – это смесь различных газообразных углеводородов, растворенных в нефти, выделяющихся в процессе её добычи и перегонки. Газы крекинга нефти, состоящие из предельных и непредельных углеводородов (этилен, ацетилен), также относят к нефтяным. Нефтяные газы применяются как топливо и как сырье для химической промышленности. Путем химической переработки из нефтяных газов получают пропилен, бутилены, бутадиен и др., которые используются в производстве пластмасс, каучуков и других продуктов органического синтеза.

Каменный уголь и другие виды ископаемых углей. Запасы каменного угля в природе значительно превышают запасы нефти. Многие страны вообще не имеют нефти, но имеют каменный уголь. Поэтому каменный уголь – важнейший вид сырья для химической промышленности. Ископаемый уголь представляет собой остатки растительного мира, существовавшего на нашей планете в давно минувшие периоды её жизни.



Чем старше уголь, тем богаче он углеродом. Различают три главных вида ископаемых углей:



Антрацит – самый древний из ископаемых углей. Отличается большой плотностью и блеском. Содержит в среднем 95 % углерода. Антрацит может рассматриваться как переходная стадия между каменным углём и графитом. Чаще всего месторождения антрацита встречаются в районах, которые подвергались значительным движениям земной коры, таким, как отроги горных хребтов.

Каменный уголь – плотное черное вещество. Содержит 75-90% углерода. Из всех ископаемых углей находит самое широкое применение.



Бурый уголь содержит 65-70% углерода. Имеет бурый цвет. Как самый молодой из ископаемых углей часто сохраняет следы структуры дерева из которого он образовался. Бурый уголь отличается большой гигроскопичностью и высокой зольностью (7–38%), поэтому

используется только как местное топливо и как сырье для химической переработки. В настоящее время в промышленности используются несколько путей переработки каменного угля: сухая перегонка (коксование), гидрирование, неполное сгорание, получение карбида кальция. Сухая перегонка угля используется для получения кокса в металлургии или бытового газа. При коксовании угля получают кокс, каменноугольную смолу, надсмольную воду и газы коксования. Каменноугольная смола содержит самые разнообразные ароматические и гетероциклические органические соединения. Разгонкой при обычном давлении она разделяется на несколько фракций. Каждая фракция подвергается дальнейшей обработке и новой перегонке. Из каменноугольной смолы получают ароматические углеводороды, фенолы, гетероциклические соединения – пиридин, хинолин и их гомологи. Газы коксования содержат метан, этилен, водород, окись углерода. Частично они сжигаются, частично перерабатываются. Гидрирование угля осуществляется при 400–600°C под давлением водорода

до 250 атм в присутствии катализатора – оксидов железа, при этом получается жидкая смесь углеводородов, подвергающаяся обычно деструктивному гидрированию на никеле или других катализаторах. Неполное сгорание угля дает окись углерода, которую потом используют для получения углеводородов и спиртов. Карбид кальция получается из угля (кокса, антрацита) и извести. В дальнейшем он превращается в ацетилен, который используется в химической промышленности.

Сланцы. Различные виды природных сланцев перерабатываются путем пиролиза в смолу, которая является источником фенолов. Органическая составляющая сланцев – кероген – может быть переработана в двухосновные кислоты (окисление) и другие ценные продукты.

Торф. Окислением торфяной массы получают щавелевую кислоту.

Продукты сельского и лесного хозяйства. Некоторые химические производства используют в качестве сырья продукты сельского и лесного хозяйства. Этиловый спирт производят сбраживанием глюкозы, образующейся при гидролитическом расщеплении клетчатки (из древесины) или крахмала (из хлебных злаков и картофеля). Из того же сырья получают витамин С и лимонную кислоту. Скипидар и канифоль производят из живицы или древесины хвойных пород, витамин А и другие душистые вещества – из эфирных масел. В настоящее время имеется тенденция резко уменьшить использование пищевого сырья в химической промышленности на основе применения новых синтетических методов органической химии.

1.5. Гибридизация атомных орбиталей и форма органических молекул

Свойства ковалентной связи

Направленность ковалентной связи возникает в направлении максимального перекрытия электронных орбиталей взаимодействующих

атомов, что обуславливает пространственную структуру молекул, т.е. их форму.

Различают σ -связи – связи, образованные вдоль линии, связывающей центры атомов. σ -связи могут образовывать $s - s$, $s - p$ и $p - p$ электронные облака. π -связь может быть образована только $p - p$ электронными облаками. Схемы образования σ - и π - связей представлены на рис.2. π -связь – это связь, образованная по обе стороны от линии, связывающей центры атомов. Эта связь характерна только для соединений с кратными связями (двойными и тройными).

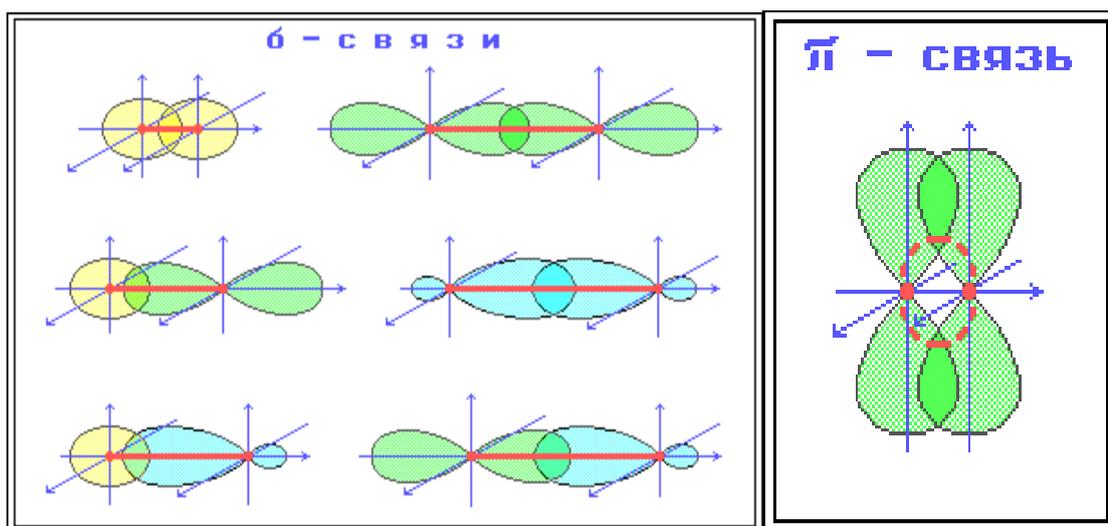


Рис.2. Схемы образования σ - и π - связей.

Анализ структурной формулы органического соединения позволяет не только определить содержащиеся в нем функциональные группы и установить, к какому классу это соединение относится, но и сделать заключение о геометрической форме его молекулы.

Чтобы ответить на вопрос о пространственном строении молекулы, надежнее было бы воспользоваться результатами экспериментальных измерений длин связей и углов между ними. Часто, однако, пространственная структура молекул или их фрагментов может быть оценена а priori. Например, знание гибридизации орбиталей атомов, образующих молекулы и ионы, позволяет прогнозировать их форму и,

наоборот, знание геометрии частиц позволяет делать выводы о гибридизации атомов, образующих эти частицы.

Структурная формула, дополненная обозначением НЭП гетероатомов, однозначно определяет и форму органической молекулы. В 1972г. Р.Гиллеспи (1924-2021гг.) сформулировал теорию отталкивания валентных электронных пар (ОВЭП). Эта теория устанавливает зависимость между геометрией молекулы и отталкиванием пар электронов, как неподеленных, так и участвующих в образовании связей: молекула стремится принять форму, в которой отталкивание электронных пар связей и НЭП является минимальным.

В основе теории ОВЭП лежит концепция гибридизации атомных орбиталей (Л.Полинг, 1931г.).

Одно из определений гибридизации атомных орбиталей гласит: «Гибридизация - это способ, с помощью которого молекула принимает геометрию, обусловленную отталкиванием валентных электронных пар». В этом контексте sp^3 -гибридизация может быть определена как концепция, призванная объяснить эквивалентность С-Н-связей в метане.

Согласно современному определению, гибридизация - смешение валентных (внешних) орбиталей и выравнивание их по форме и энергии.

Теория ОВЭП и концепция гибридизации органично связаны. Эта связь иллюстрируется рядом правил.

sp^3 -Гибридизация

Если число связей и НЭП у атома в молекуле или частице равно четырем, то атом стремится к их тетраэдрической ориентации. В этой ориентации отталкивание электронов связей и НЭП является минимальным, а для атома характерна sp^3 -гибридизация его орбиталей. В соответствии с этим четыре С – Н - связи метана образуют тетраэдр; они направлены под углом $109,5^\circ$ одна к другой, а атом углерода находится в sp^3 -гибридизации. Схема формирования sp^3 -гибридных орбиталей атома углерода в молекуле

метана представлена на рис.3.

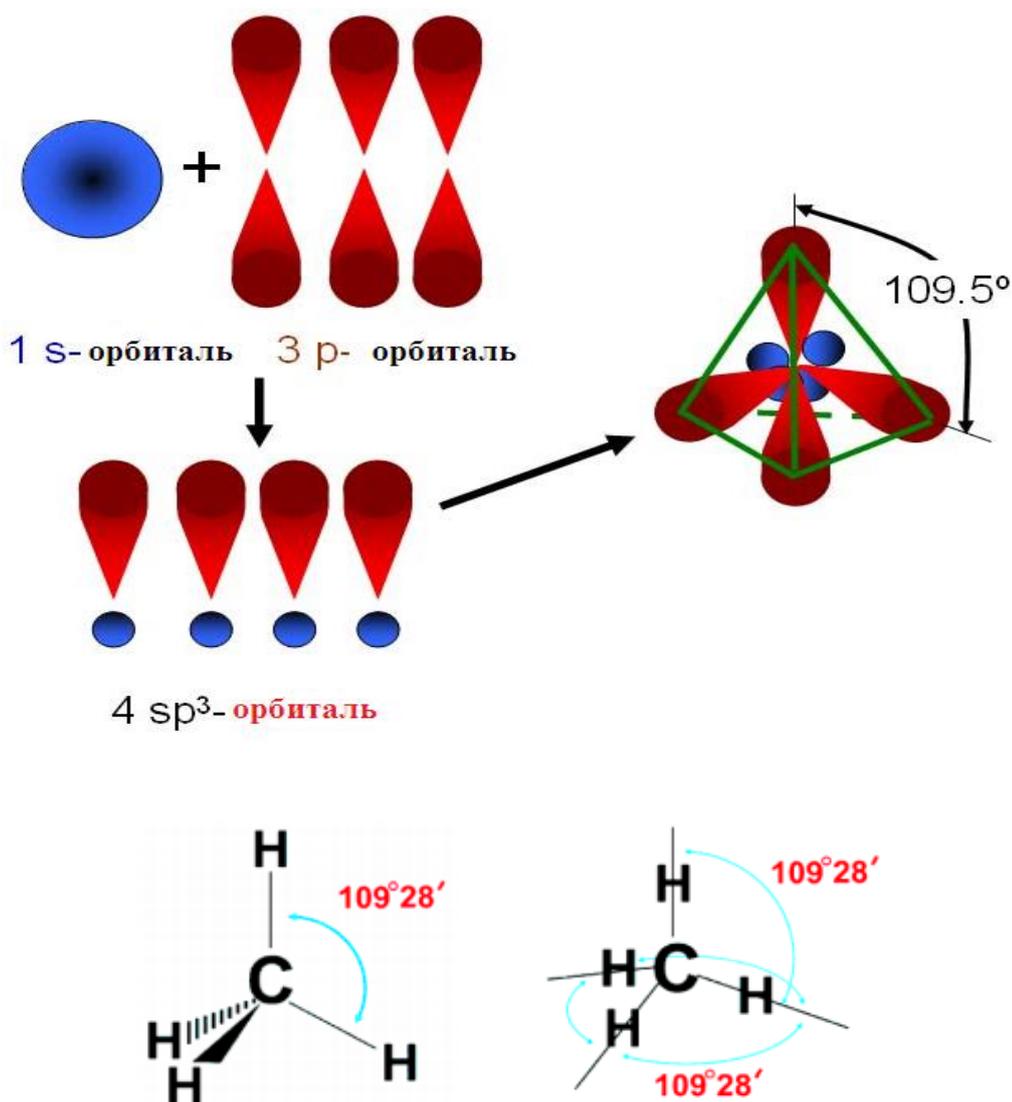
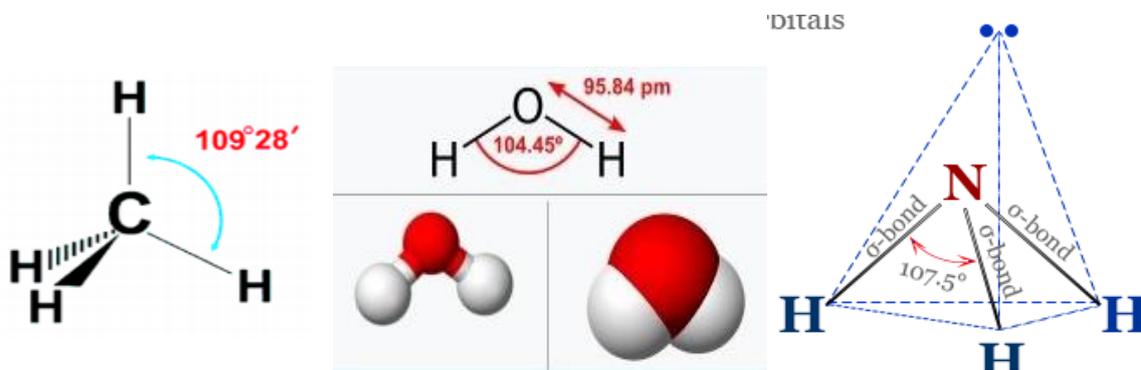


Рис.3. Схема формирования sp^3 -гибридных орбиталей атома углерода и атомно-орбитальная модель метана

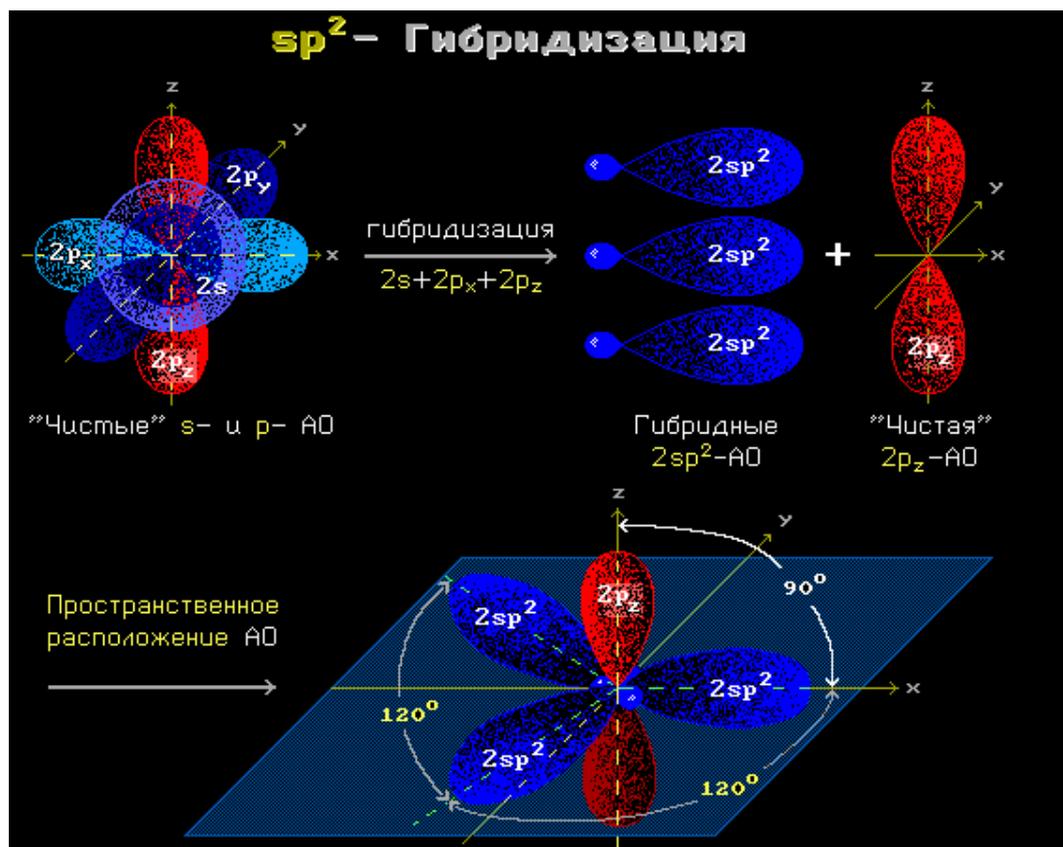
Четыре гибридные орбитали атома углерода, перекрывающиеся в молекуле метана с s-орбиталями атомов водорода, образуют σ -орбитали. Связи, возникшие в результате перекрывания орбиталей вдоль линии, соединяющей ядра атомов, называют σ -связями. Электроны C-H-связей в молекуле метана находятся, таким образом, на σ -орбиталях. Состояние, близкое к состоянию sp^3 -гибридизованного атома углерода, характерно и для атомов других элементов, имеющих в органических молекулах число связей и НЭП, равное четырем.



Поскольку НЭП более диффузны (занимают больший объем), чем электронные пары связей, углы между связями N-H и O-H несколько меньше, чем тетраэдрические ($109,5^\circ$). В соответствии с этим считается, что сила отталкивания электронных пар уменьшается в направлении: неподеленные электронные пары > электронные пары связей.

sp^2 - Гибридизация

Если число связей и НЭП у атома в молекуле или частице равно трем, то атом стремится к их тригональной ориентации. В этой ориентации отталкивание электронов связей и НЭП является минимальным, а для атома характерна sp^2 -гибридизация его орбиталей (рис.4.).



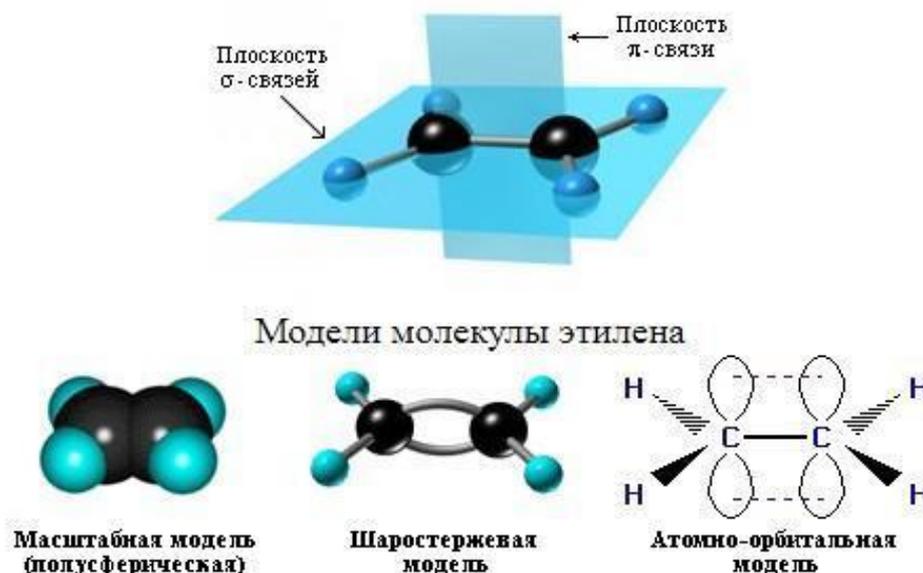


Рис.4. Схема формирования sp^2 -гибридных орбиталей атома углерода атомно-орбитальная модель этилена

В соответствии с этим правилом все атомы в молекуле этилена лежат в одной плоскости, углы между связями равны 120° , а атомы углерода находятся в sp^2 -гибридизации (рис.4.).

Связи, находящиеся в плоскости молекулы этилена, являются σ -связями. $2p_z$ -орбитали атомов углерода перпендикулярны плоскости молекулы; они негибридизированы и образуют π -связь. Тригональная направленность связей и НЭП характерна и для других функциональных групп, содержащих двойные связи; в каждой из них соответствующие атомы находятся в sp^2 -гибридизации. Ниже показано формирование связей в молекулах формальдегида и пиридина (рис.5.).

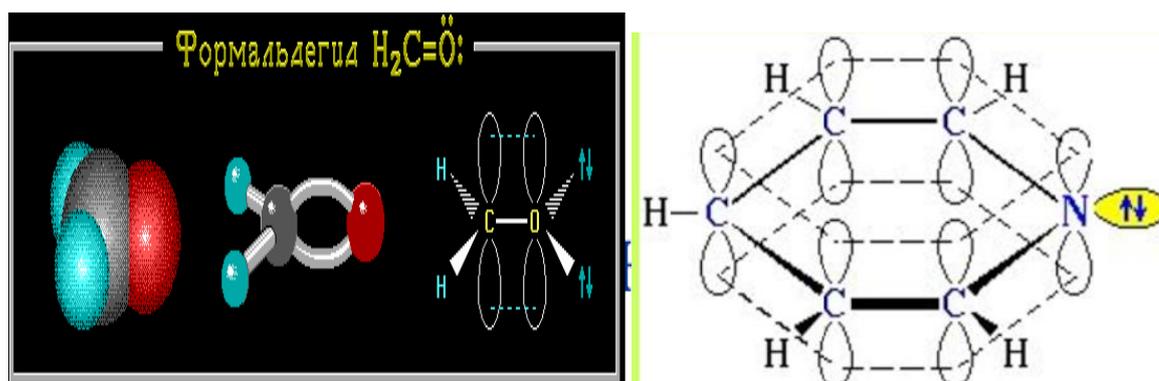
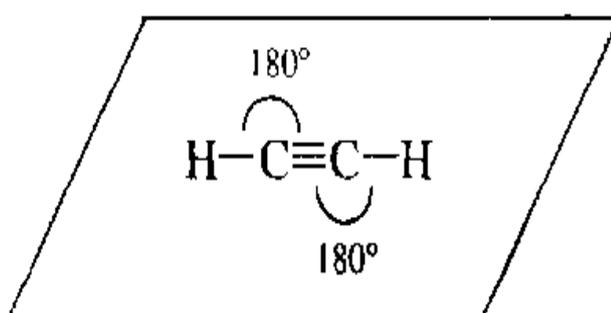


Рис.5. Гибридизация атомных орбиталей и форма органических молекул

sp-Гибридизация

Если число связей и НЭП у атома в молекуле или частице равно двум, то атом стремится к их диагональной ориентации. В этой ориентации отталкивание электронов связей и НЭП является минимальным, а для атома характерна sp -гибридизация его орбиталей.

В соответствии с этим правилом все атомы в молекуле ацетилена лежат на одной прямой, углы между связями равны 180° , а атомы углерода находятся в sp -гибридизации.



На рис.6. показаны схема sp -гибридизации атома углерода и атомноорбитальная модель ацетилена.

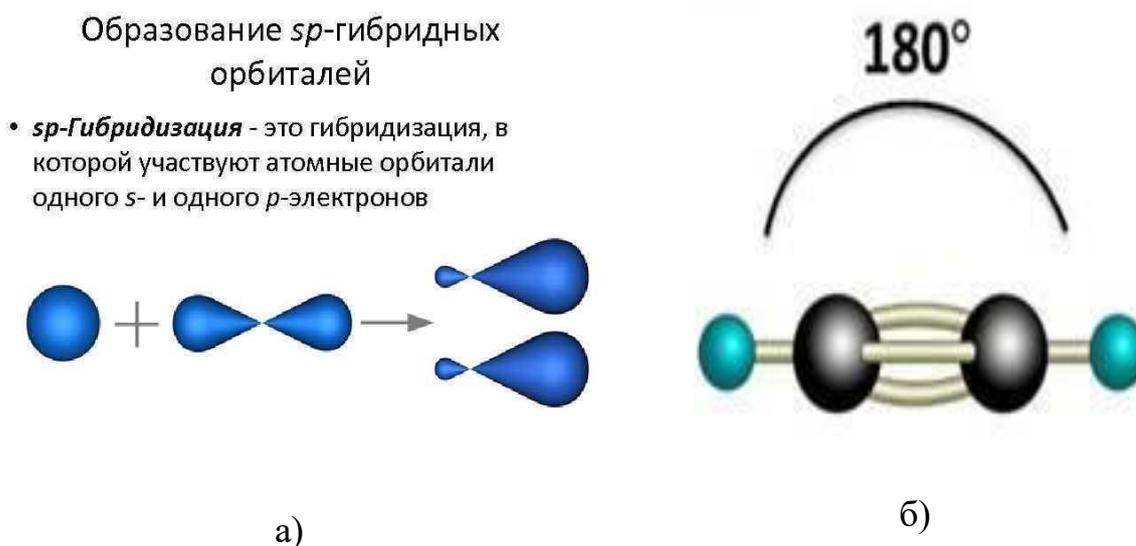


Рис.6. Схема формирования sp -гибридных орбиталей атома углерода (а) и атомноорбитальная модель ацетилена (б).

И в других линейных молекулах, содержащих тройные связи, σ -связи образованы sp -орбиталями, находящимися на оси молекулы, а π -связи

образованы $2p_y$ и $2p_z$ -орбиталями, перпендикулярными оси молекулы (циановодород $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$, нитрилы $\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$).

1.6. Типы органических реакций

Таблица 5.

Типы органических реакций по механизму протекания

Органические реакции	
Гетеролитические (ионные)	Гомолитические (радикальные)
<p>В такие реакции вступают молекулы с сильно полярными ковалентными связями, например, галогенпроизводные:</p> $-\text{C} : \text{Cl} \rightarrow -\text{C} + : \text{Cl} \rightarrow -\text{C}^+ + \text{Cl}^-$	<p>Реакции протекают с образованием активных частиц – свободных радикалов, содержащих неспаренные электроны:</p> $\text{R} : \text{X} \rightarrow \text{R} \cdot + \text{X} \cdot$

Таблица 6.

Типы органических реакций по конечному результату

№	Реакция	Схема реакции	Примеры
1	Реакции замещения	$\begin{array}{c} \\ -\text{C}-\text{H} \\ \end{array} + \text{X}_2 \rightarrow \begin{array}{c} \\ -\text{C}-\text{X} \\ \end{array} + \text{HX}$	$\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$
2	Реакции присоединения (для соединений с кратными связями)	$\begin{array}{c} \quad \\ \text{C} = \text{C} \\ \quad \end{array} + \text{XY} \rightarrow \begin{array}{c} \quad \\ -\text{C} - \text{C}- \\ \quad \\ \text{X} \quad \text{Y} \end{array}$	$\text{CH}_2 = \text{CH}_2 + \text{I}_2 \rightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{I} \quad \text{I} \end{array}$
3	Реакции отщепления (получение непредельных соединений)	$\begin{array}{c} \quad \\ \text{C} = \text{C} \\ \quad \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \quad \\ -\text{C} = \text{C}- \\ \quad \\ \text{X} \quad \text{Y} \end{array} + \text{XY}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2 = \text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$

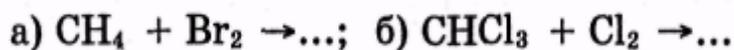
продолжение таблицы

4	Реакции изомеризации	$\begin{array}{c} \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} \rightarrow \\ \rightarrow \text{C} - \text{C} - \text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \rightarrow \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
5	Реакции расщепления (крекинг)	$\begin{array}{c} \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} \rightarrow \\ \rightarrow \text{C} - \text{C} - \text{C} + \text{C} = \text{C} - \text{C} \end{array}$	$\text{C}_8\text{H}_{18} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_{10} + \text{C}_4\text{H}_8$
6	Реакции полного окисления (горение)	$\text{C}_x\text{H}_y + \frac{2x + 0,5y}{2} \text{O}_2 \rightarrow$ $x\text{CO}_2 + y/2 \text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_3\text{H}_6 + 4,5\text{O}_2 \rightarrow 3\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$
7	Реакции неполного (частичного) окисления	$\begin{array}{c} +[\text{O}] \quad +[\text{O}] \\ \text{спирт} \rightleftharpoons \text{альдегид} \rightleftharpoons \\ \rightleftharpoons \text{карбон к-та} \end{array}$	$\begin{array}{c} +[\text{O}] \quad +[\text{O}] \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightleftharpoons \text{H} - \text{C} = \text{O} \rightleftharpoons \\ \\ \text{H} \\ \text{H} - \text{C} = \text{O} \rightleftharpoons \\ \\ \text{OH} \end{array}$

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

И ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

- Какие электроны являются валентными? Приведите примеры.
- Чем отличается атом углерода в возбужденном состоянии от атома, находящегося в основном состоянии?
- Сколько электронов может находиться на s-подуровне? А на p-подуровне? Почему?
- Почему для метана характерны реакции замещения?
- В чем сходство и различие реакций замещения в неорганической химии и в органической химии (на примере метана)? Приведите уравнения реакций.
- Закончите уравнения реакций:



Назовите полученные вещества.

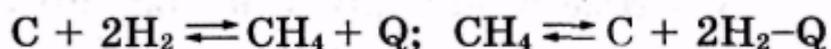
- Вычислите плотность и относительную плотность метана: а) по азоту;

б) по оксиду углерода (IV).

8. Вычислите массовые доли (%) элементов в хлорметане.

9. В какую сторону сместится равновесие в приведенных ниже реакциях:

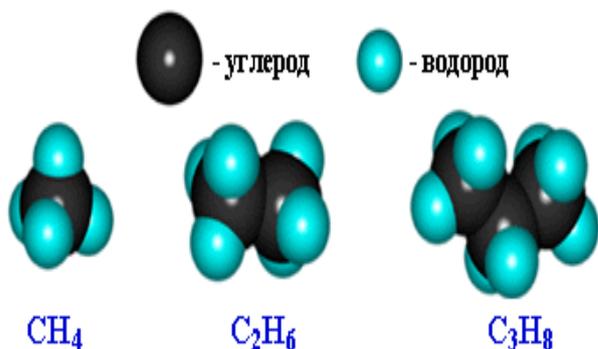
а) при повышении температуры; б) при применении катализатора?



10. При взаимодействии 6 г углерода с водородом выделилось 37,42кДж теплоты. Напишите термохимические уравнения реакции образования и реакции разложения метана.

Глава II. АЦИКЛИЧЕСКИЕ ПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (АЛКАНЫ)

II.1. Строение и свойства углеводородов



“...Ту часть науки которую обычно называют органической химией, мы определяем как химию углеводородов и их производных”

К.Шорлеммер

Углеводороды – наиболее простые органические соединения, в состав которых входят только углерод и водород.

Углеводороды являются родоначальниками всех других классов органических соединений. Заменяя в молекулах углеводородов атомы водорода на различные атомы или группы атомов, можно получить другие классы органических соединений: галогенпроизводные, спирты и т.д. По мнению немецкого химика К.Шорлеммера органическую химию можно рассматривать как химию углеводородов и их производных.

Основное сырье и источники получения органических соединений.

Главным сырьем для получения органических соединений являются природные газы, нефть, каменный и бурые угли, сланцы, торф и продукты сельского и лесного хозяйства.

Природные газы. Природные газы обычно сопутствуют нефти и имеют различный состав. Как правило, это метан, этан, пропан, бутан и другие углеводороды, сероводород, азот, углекислый газ, а также инертные газы – гелий и аргон. Помимо использования в качестве топлива природный газ может использоваться как сырьё для органического синтеза.

Основные классы органических соединений – углеводородов – представлены в таблице 7.

Таблица 7.

Углеводороды алифатического ряда

Ациклические (алифатические)			Циклические		
Предельные	Непредельные			Непредельные	Предельные
алканы C_nH_{2n+2}	алкены C_nH_{2n}	алкины C_nH_{2n-2}	алкадиены C_nH_{2n-2}	френды C_nH_{2n-6}	циклоалканы C_nH_{2n}

Основными направлениями переработки природных газов являются пиролиз (на ацетилен, водород и газовую сажу), неполное окисление (до окиси углерода), хлорирование (с целью получения хлорсодержащих продуктов).

Нефть. Нефть (др. греч. πέτρα – камень и лат. *oleum* – масло, то есть *каменное масло*) – жидкое горючее ископаемое; сложная смесь углеводородов с небольшим количеством органических (кислородных, сернистых и азотистых) соединений. Нефть – маслянистая жидкость с характерным запахом, преимущественно черного цвета (бывает черной, иногда почти прозрачной), легче воды, в воде нерастворима.

Алканы – предельные или насыщенные углеводороды, в которых атомы углерода связаны между собой простой (одинарной) связью, а их свободные связи насыщены атомами водорода.

Алканы относятся к алифатическим углеводородам, т.е. образующим незамкнутые цепи углеродных атомов.

Алканы называют также “парафины” (от лат “*parum affinis*” – *мало сродства*), что объясняется стойкостью предельных углеводородов к ряду сильных реагентов, таких как крепкие кислоты и щелочи. Общая формула алканов C_nH_{2n+2} .

Гомологический ряд, номенклатура и изомерия.

Название алканов характеризуется суффиксом – *ан*. Первые четыре представителя гомологического ряда – метан, этан, пропан, бутан – имеют исторически сложившиеся названия. Приставка в названиях остальных алканов указывает на количество атомов углерода в веществе:

- *пент-* – пять;
- *гекс-* – шесть;
- *гепт-* – семь;
- *окт-* – восемь;
- *нон-* – девять;
- *дек-* – десять.

Приставки и суффиксы сохраняются у всех веществ. Начиная с декана, к названиям прибавляется корень. Он меняется в каждой десятке веществ, на что указывает приставка. Например, эйкозан содержит 20 углеродов, триаконтан – 30, тетраконтан – 40, пентаконтан – 50. Названия этих веществ переходят в следующую десятку с прибавлением приставок и суффиксов. Например, за эйкозаном следуют генэйкозан, докозан, трикозан, за триаконтаном – гентриаконтан, дотриаконтан, тритриаконтан, тетратриаконтан и т.д.

При отнятии одного атома водорода получают остатки предельных углеводородов, называемые радикалами. Радикалы называют по тем углеводородам, из которых они образованы, но в названии углеводородов суффикс – *ан* меняется на – *ил* (табл.8).

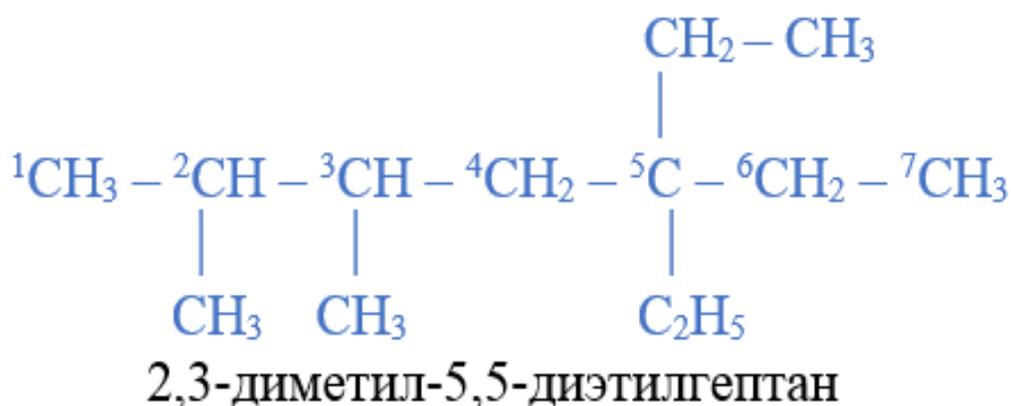
Таблица 8.

Названия алканов и соответствующих им радикалов

Число атомов С	Формула алкана C_nH_{2n+2}	Название алкана	Формула радикала C_nH_{2n+1}	Название радикала
1	CH ₄	метан	-CH ₃	метил
2	C ₂ H ₆ (CH ₃ – CH ₃)	этан	-C ₂ H ₅ (-CH ₂ – CH ₃)	этил
3	C ₃ H ₈ (CH ₃ – CH ₂ – CH ₃)	пропан	-C ₃ H ₇ (-CH ₂ – CH ₂ – CH ₃) (-CH – CH ₃) CH ₃	пропил изопропил
4	C ₄ H ₁₀ (CH ₃ –CH ₂ –CH ₂ – CH ₃)	бутан н-бутан	-C ₄ H ₉ (-CH ₂ – (CH ₂) ₂ – CH ₃)	н-бутил
5	C ₅ H ₁₂ (CH ₃ – (CH ₂) ₃ – CH ₃)	н-пентан	-C ₅ H ₁₁ (-CH ₂ – (CH ₂) ₃ – CH ₃)	н-пентил (амил)
6	C ₆ H ₁₄ (CH ₃ – (CH ₂) ₄ – CH ₃)	н-гексан	-C ₆ H ₁₃ (-CH ₂ – (CH ₂) ₄ – CH ₃)	н-гексил
7	C ₇ H ₁₆ (CH ₃ – (CH ₂) ₅ – CH ₃)	н-гептан	-C ₇ H ₁₅ (-CH ₂ – (CH ₂) ₅ – CH ₃)	н-гептил
8	C ₈ H ₁₈ (CH ₃ – (CH ₂) ₆ – CH ₃)	н-октан	-C ₈ H ₁₇ (CH ₃ – (CH ₂) ₆ – CH ₃)	н-октил
9	C ₉ H ₂₀ (CH ₃ – (CH ₂) ₇ – CH ₃)	н-нонан	-C ₉ H ₁₉ (-CH ₂ – (CH ₂) ₇ – CH ₃)	н-нонил
10	C ₁₀ H ₂₂ (CH ₃ – (CH ₂) ₈ – CH ₃)	н-декан	-C ₁₀ H ₂₁ (-CH ₂ – (CH ₂) ₈ – CH ₃)	н-децил
11	C ₁₁ H ₂₄	ундекан	-C ₁₁ H ₂₃	н-ундецил
12	C ₁₂ H ₂₆	додекан	-C ₁₂ H ₂₅	н-додещил
13	C ₁₃ H ₂₈	тридекан	-C ₁₃ H ₂₇	н-тридецил
16	C ₁₆ H ₃₄	гексадекан (цетан)	-C ₁₆ H ₃₃	н-гексадецил
20	C ₂₀ H ₄₂	эйкозан	-C ₂₀ H ₄₁	н-эйкозил
30	C ₃₀ H ₆₂	триаконтан	-C ₃₀ H ₆₁	н-триаконтиль
100	C ₁₀₀ H ₂₀₂	гектан	-C ₁₀₀ H ₂₀₁	н-гектиль

Алканы, имеющие неразветвленную цепь, называются нормальными, например н-гексан.

Названия разветвленных алканов по номенклатуре ИЮПАК образуются следующим образом: 1) выбрать самую длинную цепь; 2) пронумеровать атомы углерода в цепи; 3) определить радикалы и к какому по счету атому С они присоединены; 4) если имеются одинаковые радикалы, то используются приставки: 2 – *ди*, 3 – *три*, 4 – *тетра*, 5 – *пента* и т.д.; 5) название дается по названию алкана, образующего самую длинную цепь.



В этом соединении атомы углерода 1 и 7 являются первичными, т.к. связаны только с одним соседним атомом углерода; атомы углерода 4 и 6 связаны с двумя атомами углерода и являются вторичными; атомы углерода 2 и 3 являются третичными; атом углерода 5 – четвертичный.

СТРОЕНИЕ АЛКАНОВ

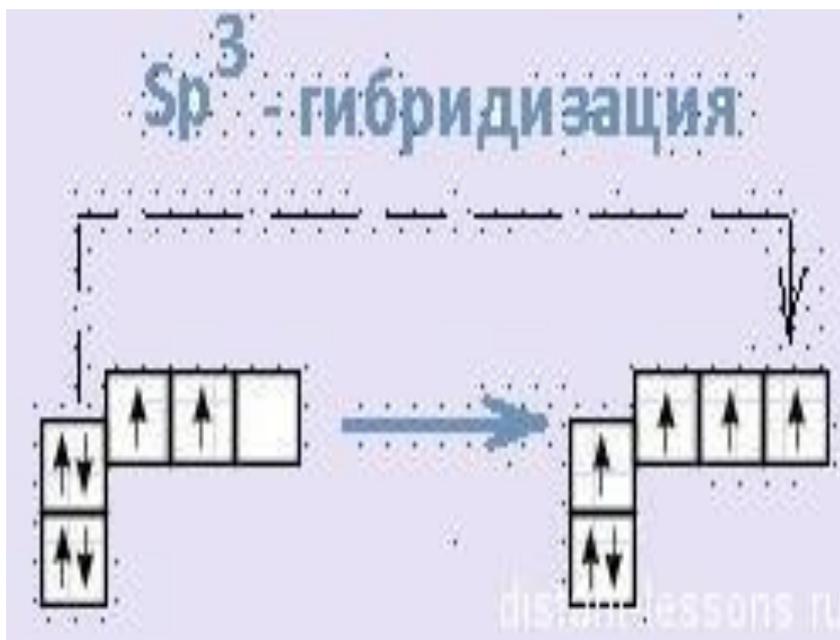
Порядок соединения атомов в молекулах простейших алканов – метана, этана и пропана – показывают их структурные формулы. Из этих формул видно, что в алканах имеются два типа химических связей: **C–C** и **C–H**.

Связь C–C является ковалентной неполярной. Длина связи C–C в предельных углеводородах равна 0,154 нм. Связь C–H-ковалентная

слабополярная, т.к. углерод и водород близки по электроотрицательности (2.5-для углерода и 2.1-для водорода). Связи $C-H$ немного короче. Электронная плотность немного смещена в сторону более электроотрицательного атома углерода.

Структурные формулы отражают химическое строение, но не дают представления о пространственном строении молекул, которое существенно влияет на свойства вещества.

Пространственное расположение атомных орбиталей углерода зависит от типа его гибридизации. Все атомы углерода в молекулах алканов находятся в состоянии sp^3 -гибридизации.



Это означает, что все четыре гибридные орбитали атома углерода одинаковы по форме, энергии и направлены в углы равносторонней треугольной пирамиды – тетраэдра. Углы между орбиталями равны $109^{\circ}28'$. Атом углерода в молекуле метана расположен в центре тетраэдра, атомы водорода – в его вершинах.

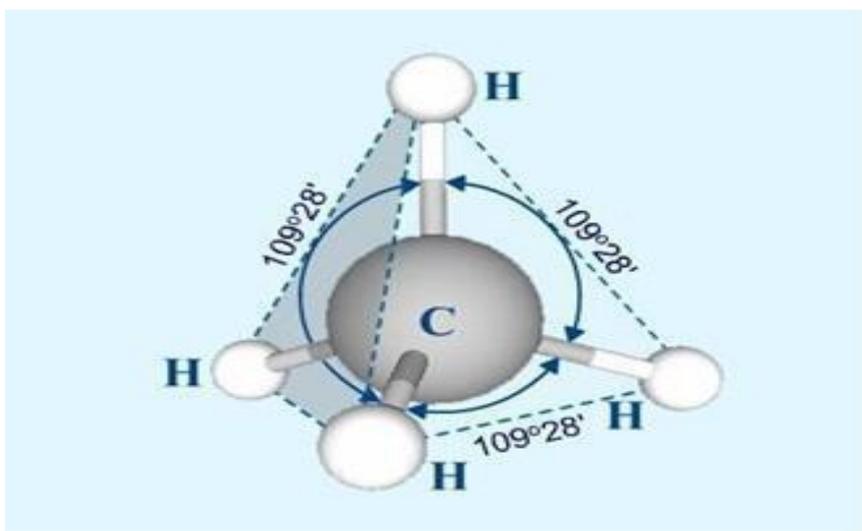
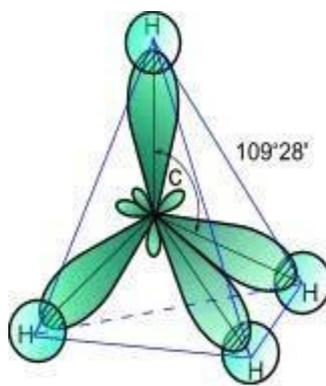


Рис.7. Пространственное строение молекулы метана CH_4

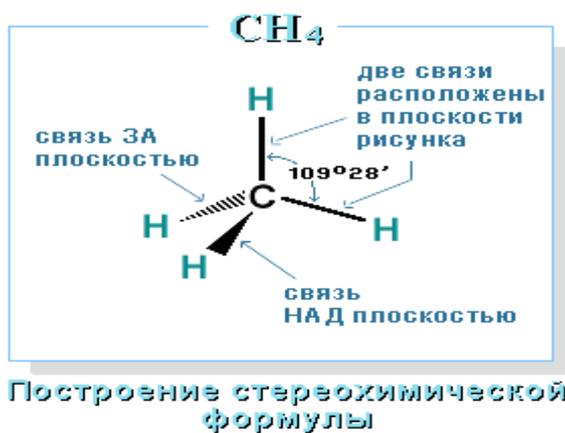
Пространственное строение метана можно показать с помощью объемных (масштабных)



и шаростержневых моделей.



Для записи удобно использовать пространственную (стереохимическую) формулу.



Изомерия алканов

У алканов реализуется изомерия углеродной цепи.

Например, изомеры пентана можно представить следующим образом (приведем только углеродную цепь, рис.8,9):

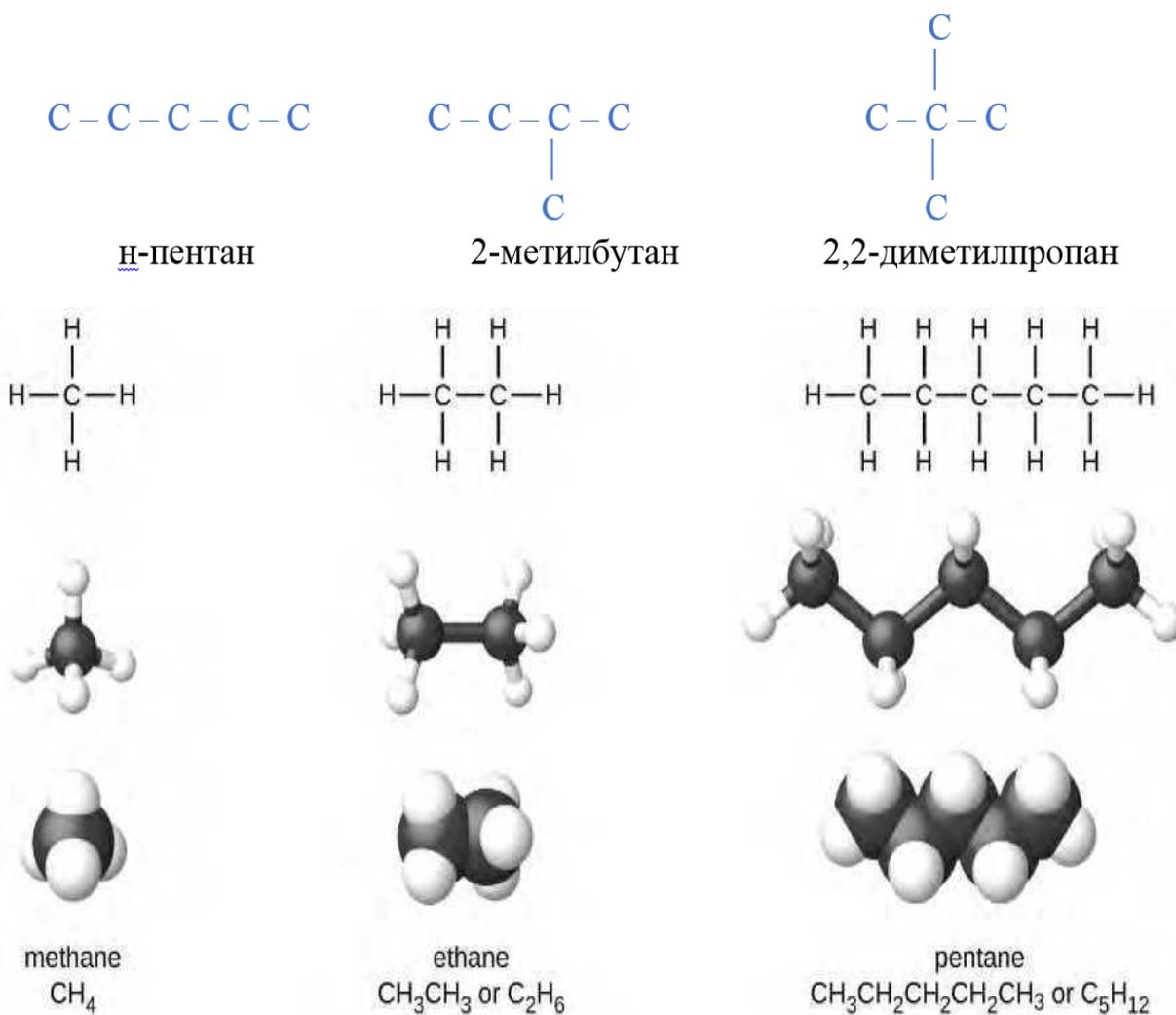


Рис.8. Структурные, гибридные формы молекул метана, этана и пентана

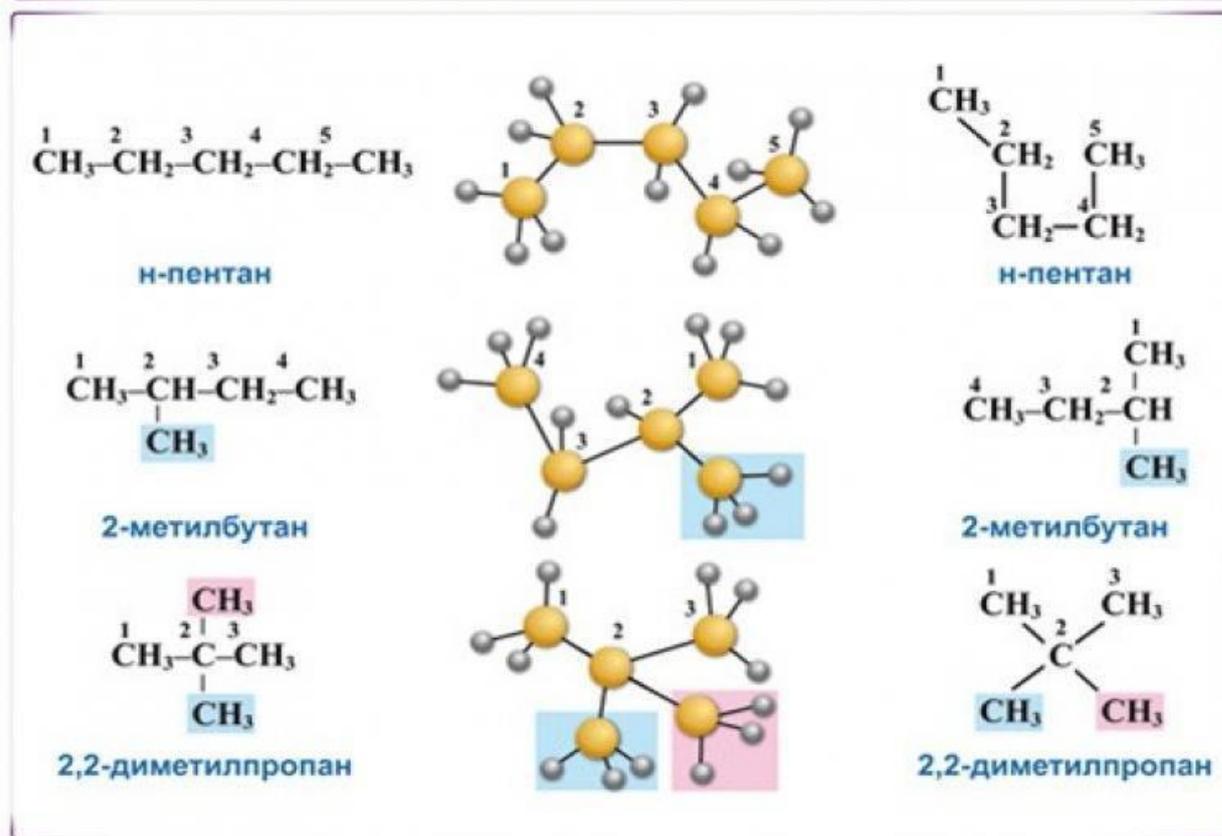


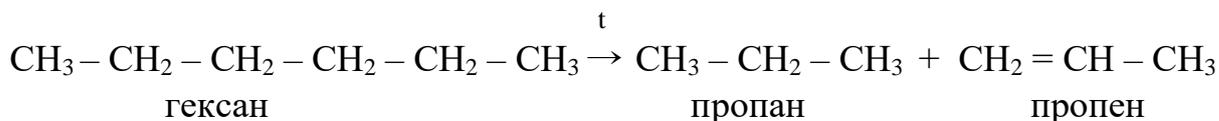
Рис.9. Шаро-стержневые модели пентана Стюарта-Бриглеба.

С увеличением числа углеродных атомов число изомеров резко возрастает. Так, у бутана C₄H₁₀ всего 2 изомера, у пентана C₅H₁₂ – три; декан C₁₀H₂₂ имеет 75 изомеров, эйкозан C₂₀H₄₂ – 366319 изомеров, а тетраконтан C₄₀H₈₂ имеет более 6·10¹³ изомеров!

Способы получения

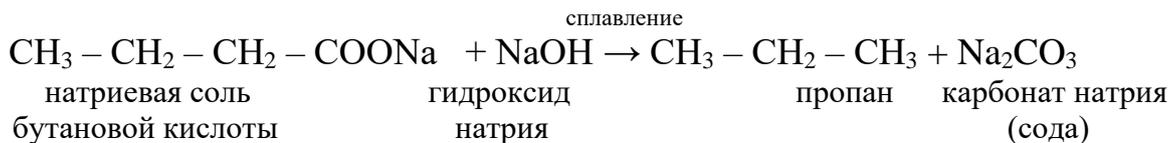
1. Практически все алканы в промышленности можно получить из нефти и природного газа.

2. Крекинг алканов

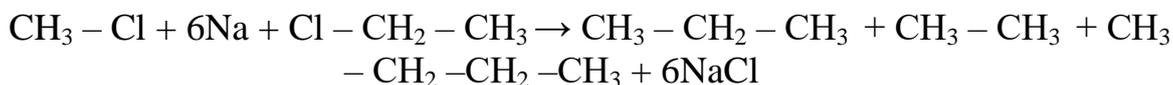


В лабораторных условиях получить алканы можно следующими реакциями:

1. Декарбосилирование солей карбоновых кислот



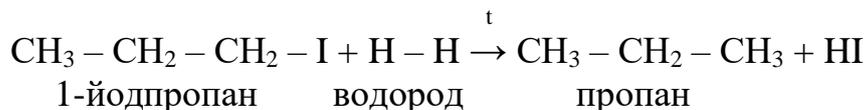
2. Реакция Вюрца между галогенуглеводородами и натрием



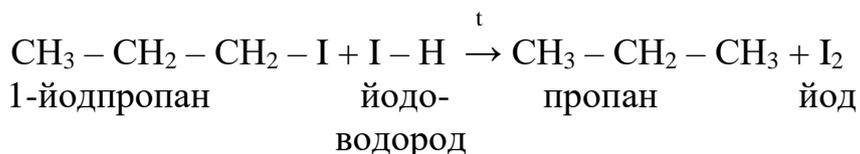
В результате реакции Вюрца получаются три вида алканов этан, пропан, бутан.

3. Восстановление галогенпроизводных алканов

3.1. Восстановление водородом



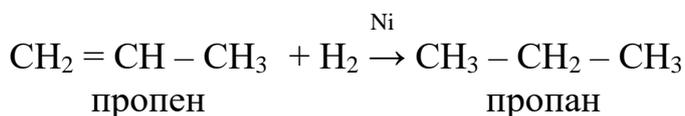
3.2. Восстановление галогеноводородом



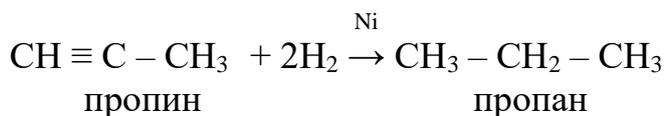
В результате реакции получается алкан с числом атомов углерода в цепи на 1 меньше, чем в исходной карбоновой кислоте.

4. Гидрирование непредельных и циклических углеводородов

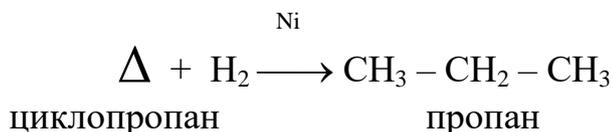
4.1. Гидрирование алкенов



4.2. Гидрирование алкинов



4.3. Гидрирование циклоалканов



Первые представители ряда предельных углеводородов – метан и этан – не обладают запахом. Легко летучие низшие углеводороды обладают запахом бензина. Высшие представители алканов, входящие в состав нефтяных масел и парафина, также не имеют запаха, обладая очень малой летучестью. Для примера приведем некоторые величины, характеризующие пожароопасные свойства изомеров пентана (табл.10).

Таблица 10.

Физические свойства и некоторые показатели пожарной опасности изомеров пентана

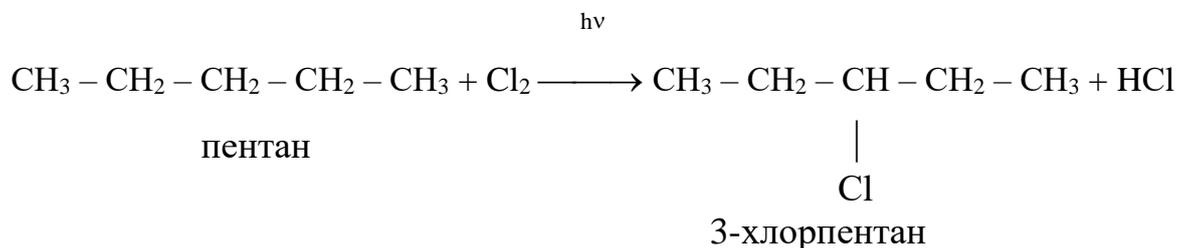
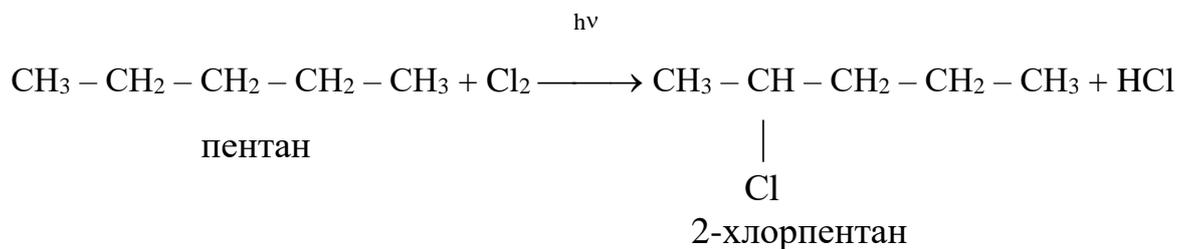
Изомеры пентана	Агрегатное состояние	Плотность кг/м ³	t _{кип} °С	t _{всп} °С	t _{самов.} °С	НКПР %	ВКПР %	НТПР °С	ВТПР °С
н-пентан	жидкость	621,4	36,4	- 44	286	1,47	7,7	- 48	- 23
2-метилбутан	жидкость	619,6	27,9	- 52	432	1,36	9,0	- 56	- 30
2,2-диметилпропан	газ жидкость	3,216 613,0	9,5		450	1,38	7,3		

Как видно из таблицы физические свойства и показатели пожарной опасности изомерных алканов существенно зависят от их строения.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что изомеры с более разветвленной цепью имеют меньшие значения температуры кипения и температуры вспышки, и, следовательно, легче испаряются. Температура самовоспламенения имеет обратную зависимость. Эти данные необходимо учитывать при анализе пожарной опасности производств, где обращаются данные вещества.

Химические свойства

1. Основные реакции алканов – реакции замещения водорода, идущие по свободно-радикальному механизму. Реакция называется цепной реакцией и эту реакцию доказал русский ученый Н.Н.Семёнов.

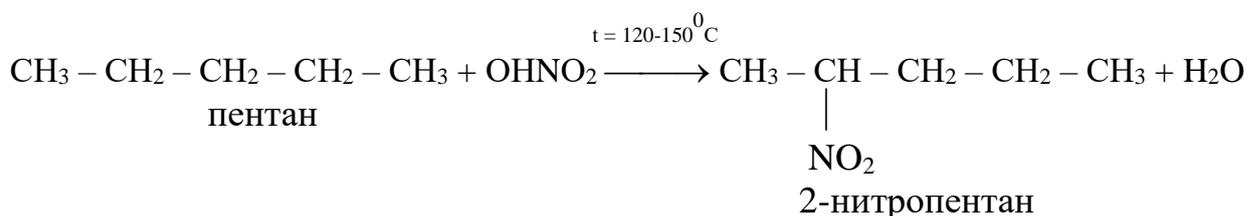
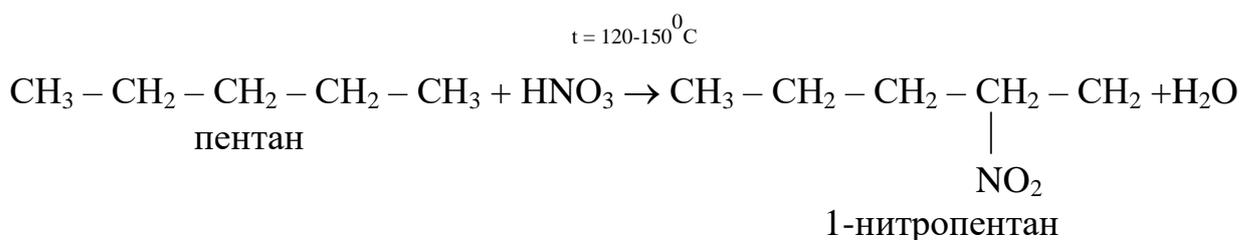


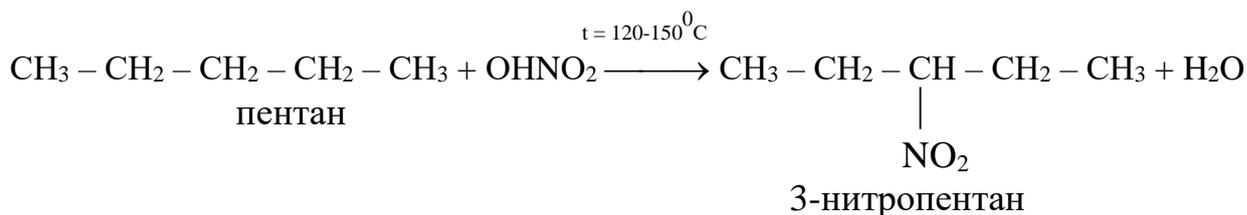
На первой стадии реакции в молекуле пентана замещение атома водорода будет происходить как у первичного, так и у вторичного атома углерода, в результате чего образуется смесь изомерных монохлорпроизводных.

Однако энергия связи атома водорода с первичным атомом углерода больше, чем со вторичным атомом углерода и больше, чем с третичным атомом углерода, поэтому легче идет замещение атома водорода, связанного с третичным атомом углерода. Данное явление называется селективностью. Оно выражено ярче у менее активных галогенов (брома, иода). При повышении температуры селективность ослабляется.

1.2. Нитрование (реакция М.М.Коновалова) $\text{HNO}_3 = \text{OHNO}_2$, катализатор H_2SO_4 конц.

В результате реакции образуется смесь нитропроизводных.



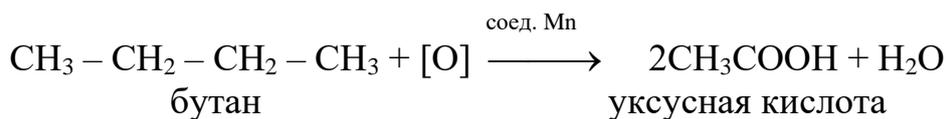
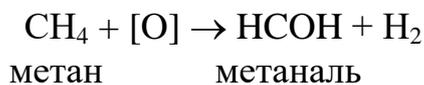
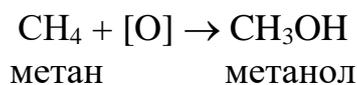


2. Реакции окисления

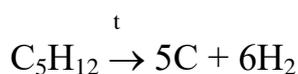
2.1. Полное окисление – горение.



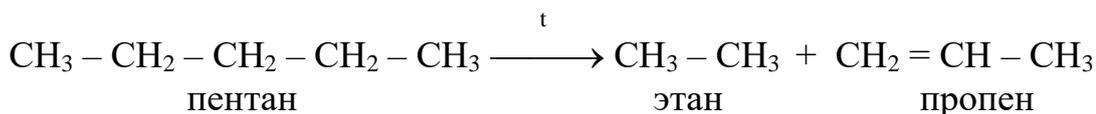
2.2. Каталитическое окисление (промышленность)



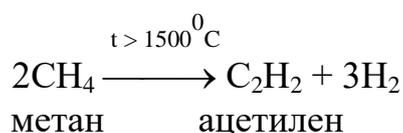
2.3. Термическое разложение



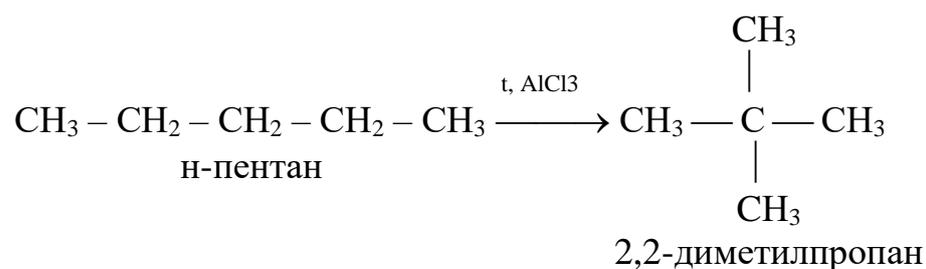
2.4. Крекинг – реакция расщепления с образованием алкана и алкена



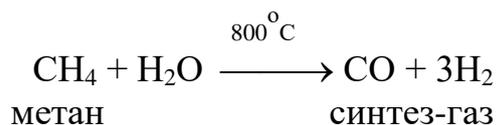
2.5. Пиролиз метана



2.6. Реакция изомеризации



2.7. Получение синтез-газа из метана



Применение

Алканы используются в качестве топлива для различных двигателей внутреннего сгорания и отопительных систем.

В органическом синтезе они используются для получения хлорпроизводных, для получения метанола, формальдегида, органических кислот.



Алканы используются для получения непредельных углеводородов (сырье для производства полимеров).

Отдельные представители *Метан* – CH_4 – известен под различными названиями, указывающими на его нахождение в природе. Название «болотный газ» связано с образованием метана при гниении растительных веществ на дне болот. Скопление метана нередко в залежах каменного угля, откуда и происходит его название – рудничный газ. Накапливаясь в шахтах, он может служить причиной опасных взрывов.

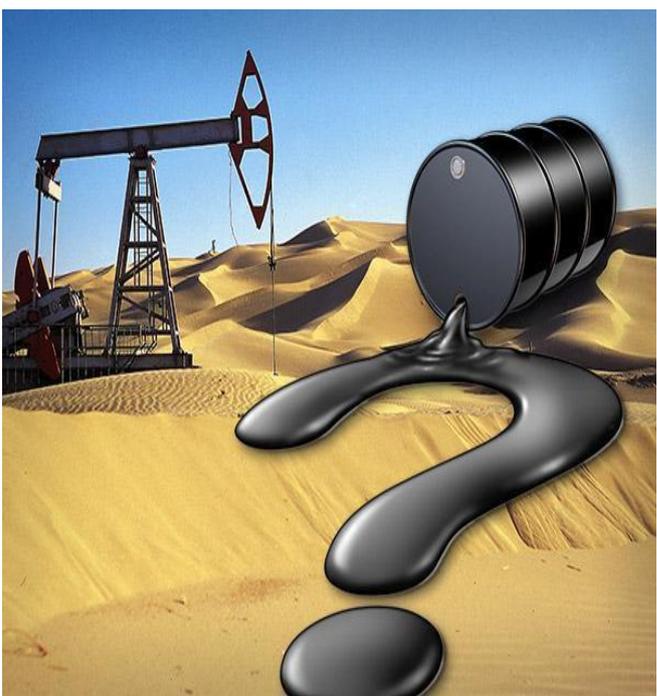


Высшие алканы входят в состав нефтей. Добываемый газ используется как топливо для бытовых и промышленных целей, а также как химическое сырье. Средняя теплотворная способность 1 м^3 природного газа превышает 46000 кДж; энергии содержащейся в 1 м^3 газа достаточно, чтобы выплавить 30 кг чугуна. Замена газом других видов топлива, в частности угля, дает большую экономию, поскольку добыча угля дороже, чем газа, и теплотворная способность его ниже.





Одна из теорий возникновения жизни предполагает, что жизнь возникла тогда, когда Земля была окружена атмосферой, содержащей CH_4 , NH_3 , H_2O и H_2 . Энергия Солнца и электрические разряды молний способствовали распаду этих молекул до свободных радикалов, которые превратились в сложные органические соединения.

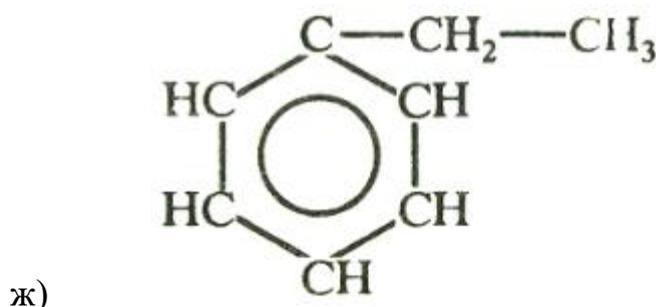
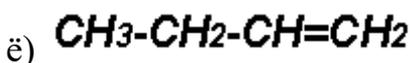
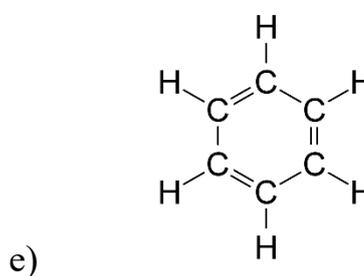
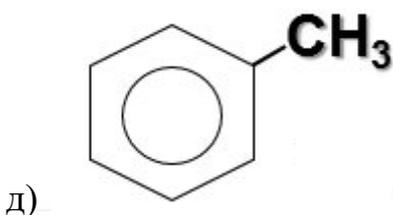
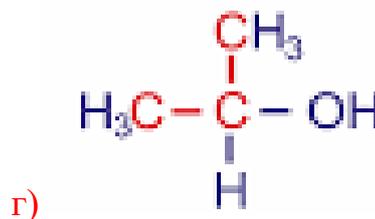
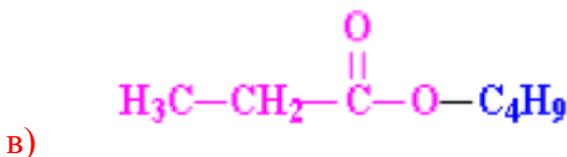
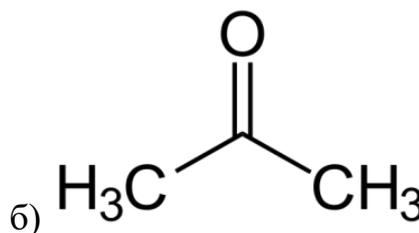
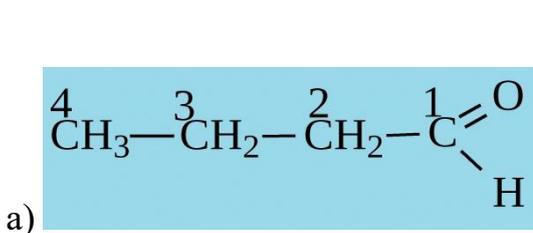


В недрах Земли содержатся большие запасы горючих газов. Они находятся в свободном состоянии в виде природного газа или в растворенном виде в нефти и в надземных водах – попутные нефтяные газы. Природный газ содержит до 98% метана, а в качестве примесей - этан, пропан и др. Попутный нефтяной газ более беден метаном (30–80%), но содержит значительные количества его гомологов: этана, 4–20%, пропана 5–22%, бутанов 5–20%, а также пентаны и др.

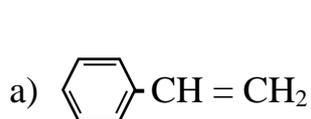
С использованием природного газа производится около 86% мартеновской стали, около 42% проката. Использование природного газа в промышленности вместо кокса и другого топлива снижает себестоимость продукции.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

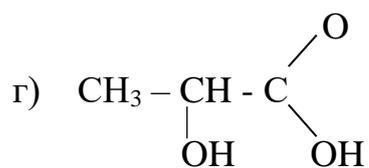
1. Сформулируйте теории о строении органических веществ А.М. Бутлерова.
2. Какие природные источники может служить как исходное сырьё получения топлив.
3. Определите принадлежность к классу следующих соединений:



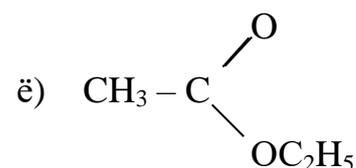
4. Определите функциональные группы в следующих веществах:



Стирол



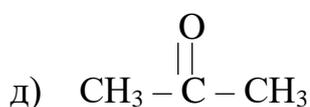
Молочная кислота



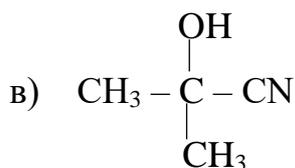
Этилацетат



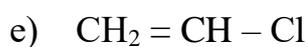
Метилэтилкетон



Ацетон



Циангидрин ацетона



Винилхлорид

5. Назовите основные источники предельных углеводов.

6. По названию напишите структурную формулу соединений:

а) диметилдиизопропилметан;

б) 4-метил-2-пропил-4-гексен-1-ол;

в) 5-йод-5-метил-1-гексин;

г) 4,4-диметил-2-пентен;

д) 1-хлор-2-бутанол;

е) 3-бутеналь;

ж) 2-метил-7-нитро-5-фтор-2-гептеновая кислота;

з) α-хлормасляная кислота.

7. Какая из углеродных цепей на рис.9. отражает истинное пространственное строение *n*-пентана и почему?

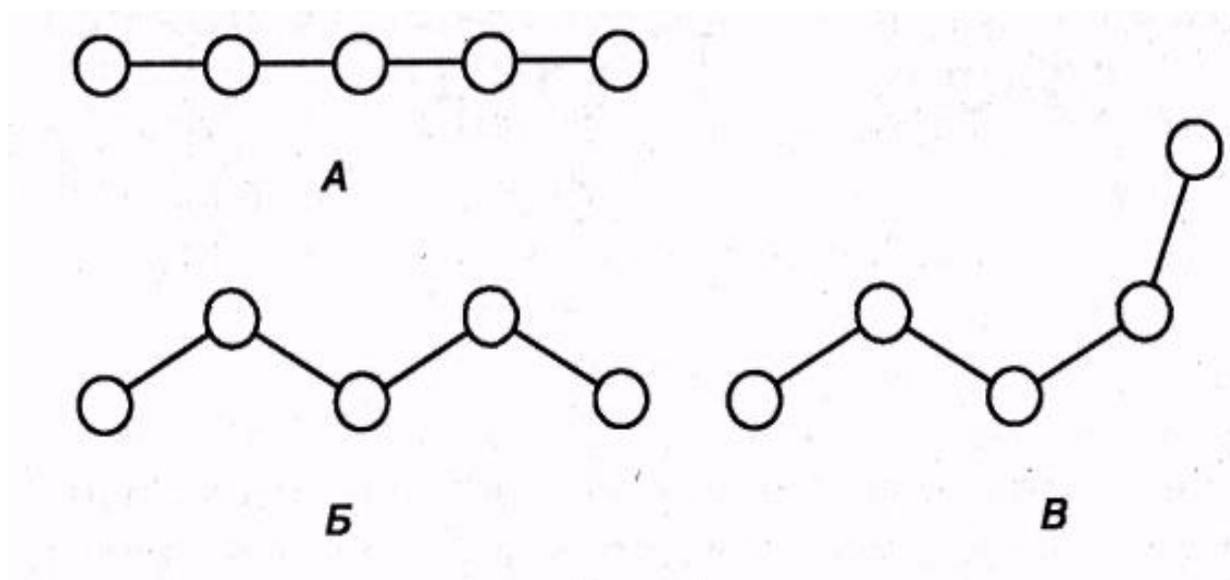


Рис.9.

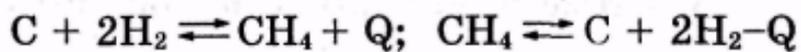
8. Вычислите плотность и относительную плотность метана:

- а) по азоту;
- б) по оксиду углерода (IV).

9. Вычислите массовые доли (%) элементов в хлорметане.

10. В какую сторону сместится равновесие в приведенных ниже реакциях:

- а) при повышении температуры;
- б) при применении катализатора?

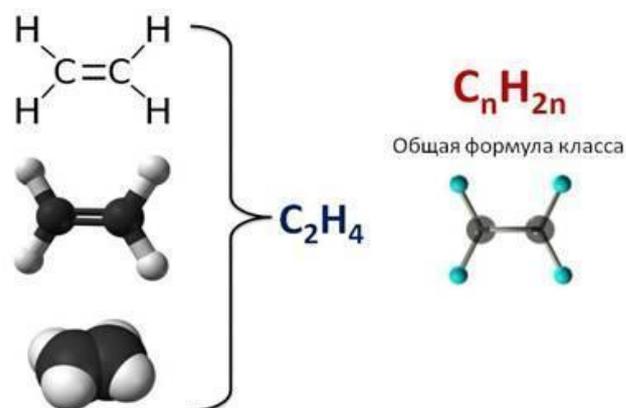


Глава III. НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ.

ОЛЕФИНЫ. АЛКЕНЫ И АЛКАДИЕНЫ

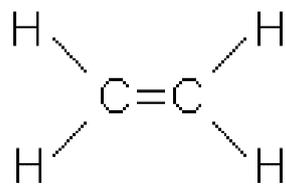
III.1. Этиленовые углеводороды (алкены, олефины)

Этиленовые углеводороды (алкены, олефины) - ненасыщенные углеводороды с одной двойной связью в молекуле, имеют общую формулу C_nH_{2n}

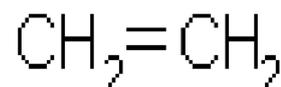


Гомологический ряд, номенклатура и изомерия.

Этиленовые углеводороды образуют гомологический ряд с общей формулой C_nH_{2n} , родоначальником которого является этилен $CH_2=CH_2$.



структурная формула



упрощенная формула

Структурная изомерия начинается в этом ряду, как и в ряду предельных углеводородов, с члена ряда C_4 , однако число изомеров значительно больше.

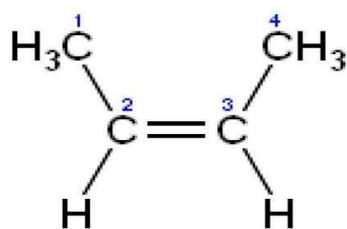
Данные о числе структурных изомеров для первых девяти членов ряда приведены в табл.11.

Таблица 11.

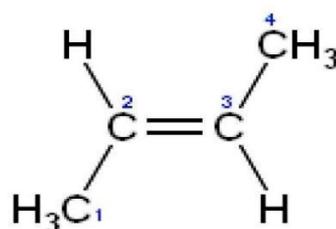
Зависимость числа структурных изомеров олефинов от числа углеродных атомов

Число углеродных атомов	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Число изомеров	-	1	1	3	5	13	27	66	154

Наряду с изомерией, связанной со строением углеродной цепи, в ряду олефинов наблюдается структурная изомерия, обусловленная положением двойной связи в цепи. Кроме того, в ряду олефинов имеет место пространственная (геометрическая), так называемая *цис-транс*-изомерия. *Цис*-изомеры содержат определенные (в частном случае одинаковые) атомы или группы атомов при углеродах с двойной связью по одну сторону от плоскости этой связи, *транс*-изомеры – по разные стороны:



цис-2-бутен

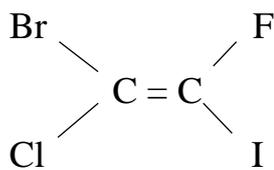


транс-2-бутен

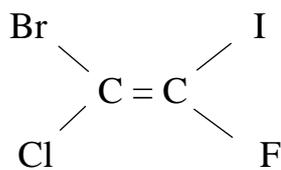
Существование геометрической *цис-транс* изомерии в ряду олефинов связано с тем, что π -связь не допускает свободного вращения вокруг оси σ -связи между двумя углеродными атомами. Переход одного геометрического изомера в другой возможен лишь при высоких температурах, когда энергия теплового движения достаточна для разрыва π -связи, при освещении благодаря поглощению световой энергии или при действии катализаторов, также ослабляющих σ -связь.

Обозначение геометрических изомеров как *цис*- и *транс*-форм в более

сложных случаях встречается затруднение. Примером может служить геометрическая изомерия 1-бром-хлор-2-фтор-йодэтена:



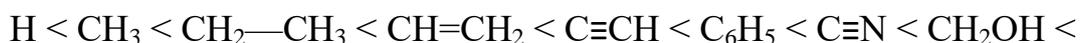
E-изомер



Z-изомер

Для таких случаев предложена номенклатура, включающая понятие старшинства замещающих групп. В зависимости от расположения старших групп один из изомеров обозначается как *E* (от нем. *Entgegen* – напротив), а другой – как *Z* (от нем. *Zusammen* – вместе). В *Z*-изомере старшие заместители расположены по одну сторону от плоскости π -связи, в *E*-изомере – по разные.

Старшинство групп определяется атомным номером элемента, атом которого связан с атомом углерода двойной связью, а при одном и том же элементе атомными номерами следующих элементов вдоль цепи заместителя. Ниже приведен ряд заместителей в порядке возрастания старшинства:



По этой номенклатуре цис-2-бутен является *E*-изомером, а транс-2-бутен — *Z*-изомером.

Названия олефинов по систематической номенклатуре образуют из названий аналогично построенных парафинов, заменяя суффиксы *-ан* на *-ен*, причем цифрой показывают положение двойной связи (после какого атома идет двойная связь). За главную цепь принимают самую длинную цепь с двойной связью. Нумерацию углеродных атомов начинают с того конца

цепи, к которому двойная связь ближе. Для первого члена ряда сохраняется и тривиальное название – этилен. В разговорной речи иногда употребляются тривиальные и старые рациональные названия олефинов. Так, например, олефины часто называют как алкилзамещенные родоначальника ряда — этилена или по соответствующему парафину, меняя окончание *-ан* на *-илен*. Приведем названия нескольких углеводородов (табл.12).

Таблица 12.

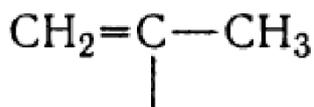
Названия олефинов по систематической номенклатуре

$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	этен, этилен
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$	пропен, метилэтилен, пропилен
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	бутен-1, этилэтилен, бутилен
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	пентен-1, пропилэтилен, амилен
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2-метилпропен, несимм-диметилэтилен
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	пентен-2, симм-метилэтилэтилен
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	3-метил-1-бутен, изопропилэтилен
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2-метил-2-бутен, триметилэтилен
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2-метил-1-бутен, несимм-метилэтилэтилен
$\begin{array}{cccccccc} \overset{1}{\text{CH}_3} & - & \overset{2}{\text{CH}} & = & \overset{3}{\text{C}} & - & \overset{4}{\text{CH}_2} & - & \overset{5}{\text{CH}_2} & - & \overset{6}{\text{CH}_2} & - & \overset{7}{\text{CH}} & - & \overset{8}{\text{CH}_3} \\ & & & & & & & & & & & & & & \\ & & & & \text{H}_3\text{C} & - & \text{C} & - & \text{CH}_3 & & & & \text{CH}_3 & & \\ & & & & & & & & & & & & & & \\ & & & & & & \text{CH}_3 & & & & & & & & \end{array}$	3-трет-бутил-7-метил-2-октен

Следует заметить, что в русской литературе до последнего времени цифру, указывающую положение двойной связи, ставили после окончания *-ен*, что создавало неудобства при склонении названий углеводородов.

Непределённые углеводородные радикалы называют, добавляя к корню суффикс *-енил*: этенил $\text{CH}_2=\text{CH}-$, 1-пропенил $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-$, 2-пропенил

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$. Укоренились некоторые эмпирические названия: винил $\text{CH}_2=\text{CH}-$, аллил $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$, кротил $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$,



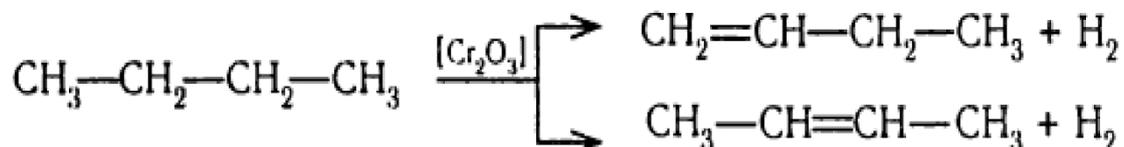
изопропенил

Способы получения

Олефины встречаются в некоторых нефтях. Особенно велико их содержание в Канадской нефти. В чистом виде из нефти выделены углеводороды от C_6H_{12} до $\text{C}_{13}\text{H}_{26}$.

1. Первые четыре члена ряда олефинов получают в технике в чистом состоянии разгонкой под давлением или при пониженной температуре газообразной части продуктов крекинга нефтяных дистиллятов, а также из газов коксования (этилен, пропилен).

Некоторые олефины для технических целей нужны в больших количествах, чем их может быть выделено из газов крекинга и других промышленных источников. Поэтому в технике все шире применяется получение их дегидрогенизацией предельных углеводородов. Катализатором этого процесса обычно является специальным образом приготовленный оксид хрома (III):



2. Наиболее распространенным способом получения олефинов в лабораторных условиях является дегидратация (отщепление воды) спиртов:

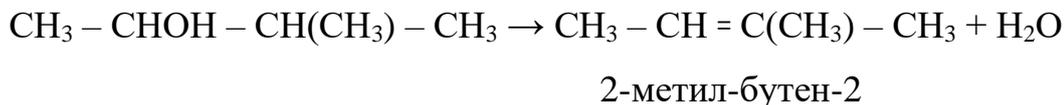


В качестве катализаторов дегидратации используют различные кислоты (серную, фосфорную), кислые соли (KHSO_4), оксид фосфора (V),

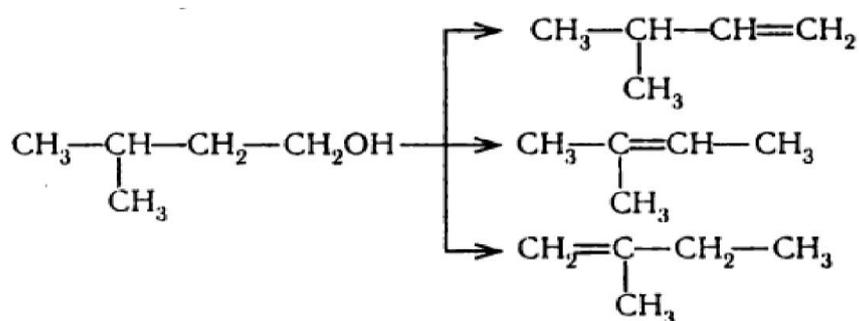
оксид алюминия, соли алюминия и др.

Условия дегидратации зависят от природы спирта. Особенно легко дегидратируются третичные спирты: часто они отщепляют воду уже при перегонке.

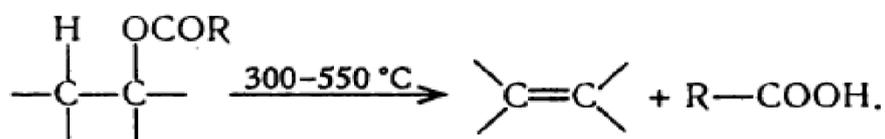
Порядок отщепления воды в большинстве случаев определяется правилом Зайцева: при образовании воды наиболее легко отщепляется водород от наименее гидрогенизированного атома углерода:



В процессе дегидратации двойная связь часто перемещается и строение полученного углеводорода не соответствует строению исходного спирта. Так, например, при дегидратации изоамилового спирта обычно получается смесь трех углеводородов:

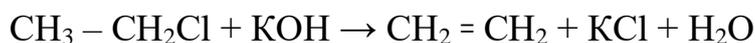


3. Удобным методом получения алкенов является пиролиз эфиров (ацетатов) карбоновых кислот:

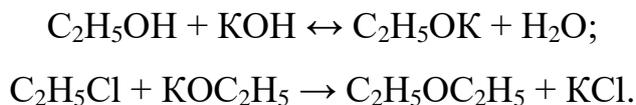


Естественно, могут быть использованы только эфиры, имеющие в α -положении водородные атомы. Для получения высших олефинов используется пиролиз спиртов в присутствии уксусного ангидрида.

4. Олефины часто получают отщеплением галогеноводородов от галогенопроизводных. Моногалогенопроизводные дают олефины при действии щелочей (дегидрогалогенирование):



Обычно для этих целей применяется спиртовой раствор KOH или NaOH. Однако в этом случае может пойти побочная реакция — образование простого эфира:

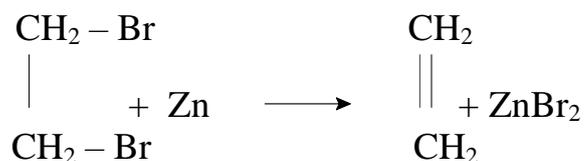


Поэтому иногда отщепляют галогеноводород с помощью твердой измельченной щелочи или органических оснований — диметиланилина или хинолина.

Направление дегидрогалогенирования при этом соответствует уже рассмотренному правилу Зайцева:



5. Для получения олефинов иногда используют метод отщепления галогенов от дигалогенопроизводных с атомами галогена у соседних углеродных атомов. Ранее для этих целей использовалась цинковая пыль (или стружки) в водно-спиртовой среде:

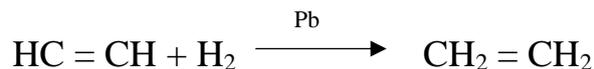


Однако вероятность изомеризации образующегося алкена под влиянием галогенида цинка заставила искать другие реагенты. Среди них применяются иодид натрия в метаноле или ацетоне, соли хрома (II), тиосульфат натрия в диметилсульфоксиде, алюмогидрид лития.

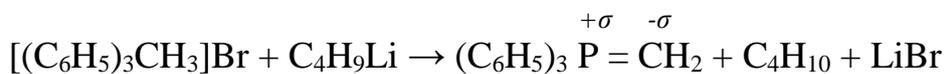
Реакция эта важна как метод, позволяющий временно «защищать» двойную связь: алкен может быть переведен в дибромид, а затем регенерирован.

6. В некоторых случаях ацетиленовые углеводороды с определенным строением получаются легче, чем отвечающие им по строению олефины.

В таких случаях последние получают частичным «селективным» гидрированием ацетиленовых углеводородов, например над палладиевым катализатором:

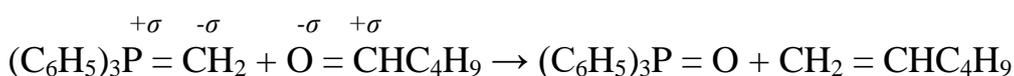


7. В последнее время для синтеза олефинов с концевой двойной связью очень часто используется реакция Виттига:



Бромистый метилтри-
фенилфосфоний

Метилентрифенил-
фосфоран



Оксид трифенилфосфина

Физические свойства

Первые четыре члена гомологического ряда этиленовых углеводородов — газы. Олефины с числом углеродных атомов от 5 до 17 — жидкости. Далее идут твердые тела.

Олефины с нормальной цепью углеродных атомов кипят при более высокой температуре, чем их изомеры с разветвленной цепью. Перемещение двойной связи в центр молекулы вызывает повышение температуры кипения олефина. Цис-изомеры обычно кипят при более высокой температуре, чем транс-изомеры. Перемещение двойной связи в центр молекулы повышает температуру плавления, транс-изомеры плавятся при более высокой температуре, чем цис-изомеры (табл.13). Плотность олефинов меньше единицы, но больше, чем плотность соответствующих парафинов. В гомологическом ряду она увеличивается. Для олефинов характерны более высокие показатели преломления света, чем для парафинов.

Растворимость олефинов в воде весьма мала, но выше, чем парафинов. Следует заметить, что олефины растворяются в растворах некоторых солей

тяжелых металлов, образуя с ними комплексные соединения (например, в растворах Cu_2Cl_2).

Для олефинов характерно избирательное поглощение инфракрасных лучей, поэтому инфракрасные спектры с успехом используются для установления их строения. Так, например, для винильной группы валентным колебаниям двойной связи отвечает полоса около 1650 см^{-1} , а деформационным колебаниям связей C—H - интенсивные полосы 920 и 980 см^{-1} . Аналогичным колебаниям в группировке CH=CH соответствуют полосы 1660 и 965 см^{-1} (транс) или 670 см^{-1} (цис), а в группировке $\text{CH}_2=\text{C}$ — полосы 1660 и 890 см^{-1} .

Валентным и деформационным колебаниям связи C—H у двойной связи также отвечают иные колебания, чем в случае алканов, а именно 3100 - 3000 и около 1420 см^{-1} соответственно. В ультрафиолетовой области спектра олефины поглощают при 180 - 200 нм .

Спектры ядерного магнитного резонанса также весьма характерны для олефиновых протонов. Эти протоны дают химические сдвиги около $4,5$ - 6 м.д., т.е. в более слабом поле, чем протоны у насыщенных атомов углерода.

Таблица 13.

Важнейшие константы ряда олефинов

Углеводород	Т. пл., °С	Т. кип., °С	Плотность d_4^{20}	Показатель преломления n_D^{20}	
Этилен		-169,2	-103,8	0.570	1,363 ¹
Пропилен		-185,2	-47,7	0.670	1,3623
1-Бутен		-185,3	-6,3	0,630	1,3777
цис-2-Бутен		-138,9	3,5	0.644 ¹	1.3992 ³
транс-2-Бутен		-105,9	0,9	0.660 ²	1.3842 ³
Изобутилен		-140,8	-6,9	0,631	1,3796
1 -пентен		-165,2	30,1	0,641	1,3715
Цис-2-пентен		-151,4	37,0	0,656	1,3822
Транс-2-пентен		-140,2	36,4	0,649	1,3793
2-метил-1-бутен		-137,6	231,2	0,650	1,3777
3-метил-1-бутен		-168,5	20,1	0,633	1,3630
2-метил-2-бутен		-133,6	38,6	0,662	1,3869
1-гексен		-139,8	63,5	0,673	1,3877
1-гептен		-119	93,6	0,697	1,3998
1 -октен		-101,7	121,3	0,716	1,4090
2,4,4-триметил-1-пентен		93,5	101,4	0,715	1,4096
1 -децен		-66,3	170,6	0,740	1,4215
1-октадецен		18	179 2·10 ³ Па	0,791	1,4443

При температуре кипения: ¹при -100°С. ²при -10°С. ³при -25°С.

Химические свойства.

Главным структурным элементом, определяющим реакционную способность олефинов, является двойная связь, представляющая собой сочетание σ - и π -связей (sp^2 -гибридизация). При сравнении структурных и гетических параметров молекул алканов и алкенов видно, что двойная связь значительно короче и прочнее ординарной связи. Однако энергия двойной связи меньше, чем энергия двух ординарных, на 921кДж/моль. Поэтому двойная связь легко переходит в две ординарные.

σ -связи путем присоединения по месту двойной связи двух атомов или атомных групп. Скорость такого присоединения определяется характером присоединения молекулы и характером заместителей у двойной связи.

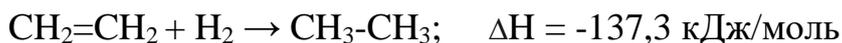
	$\text{H}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{R}$	$\text{H}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{H}$
Длина связи, Å	0,110 0,1535	0,100 0,150 0,134 0,108
Энергия связи, кДж/моль	427,1 349,6	322,4 360 607,1 435,5

Таким образом, для олефинов наиболее типичны реакции присоединения. Однако следует иметь в виду, что олефины способны и к реакциям замещения, причем некоторые из них идут значительно легче, чем у парафинов. Наиболее легко замещается водород у α -углеродного атома по отношению к двойной связи благодаря σ - и π -сопряжению (сверхсопряжению): орбитали СН-связей в α -положении к двойной в некоторой степени перекрываются с негибридизованными орбиталями π -связей.

В реакциях присоединения двойная связь обычно выступает как донор электронов. Поэтому для олефинов характерна реакция электрофильного присоединения.

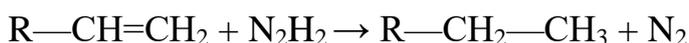
1. Гидрирование. Алкены непосредственно молекулярный водород не присоединяют. Эту реакцию можно осуществить только в присутствии гетерогенных (Pd, Pt, Ni) или гомогенных (например, хлорис-трифенил-

фосфин-родия $\text{RhCl}(\text{Ph}_3\text{P})_3$ катализаторов. Наиболее часто проводят каталитическое гидрирование на гетерогенных катализаторах:

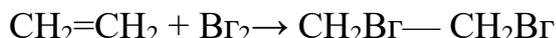


Поскольку для гидрирования необходима адсорбция молекулы олефина на катализаторе по двойной связи, олефины гидрируются тем легче, чем меньше заместителей имеется у двойной связи, — правило С. В. Лебедева.

Известен также, метод химического гидрирования с помощью сильных восстановителей, например диимида $\text{NH}=\text{NH}$, образующегося при действии на гидразин окислителя.



2. Галогенирование. Олефины легко присоединяют галогены:



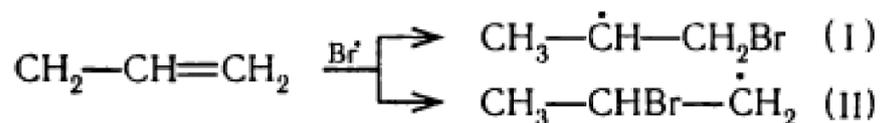
Скорость реакции зависит от природы галогена и строения олефина. Фтор реагирует с воспламенением¹, йод – медленно на солнечном свете. Реакция присоединения облегчается при увеличении числа заместителей двойной связи. Это объясняют большей поляризацией этиленовой связи под влиянием замещающих радикалов и увеличением устойчивости промежуточных радикалов или ионов благодаря сверхсопряжению. (Присоединение двух атомов фтора сопровождается выделением 452,2 кДж/моль, энергии тогда как для разрыва С-С связи требуется 350 кДж/моль энергии. Присоединение двух атомов хлора сопровождается выделением всего 138,2 кДж/моль энергии).

Галогены могут присоединяться к олефинам по радикальному или ионному механизму.

При радикальном присоединении атомы галогена (обычно получают по схеме $\text{Br}_2 \xrightarrow{h\nu} 2\text{Br}\cdot$) присоединяются к наиболее доступному из атомов углерода с образованием наиболее стабильного из возможных радикалов, в

¹ Присоединение двух атомов фтора сопровождается выделением 452,2 кДж/моль, тогда как для разрыва С-С связи требуется 350 кДж/моль. Присоединение двух атомов хлора сопровождается выделением всего 138,2 кДж/моль.

случае, например, пропилена возможно образование двух радикалов:

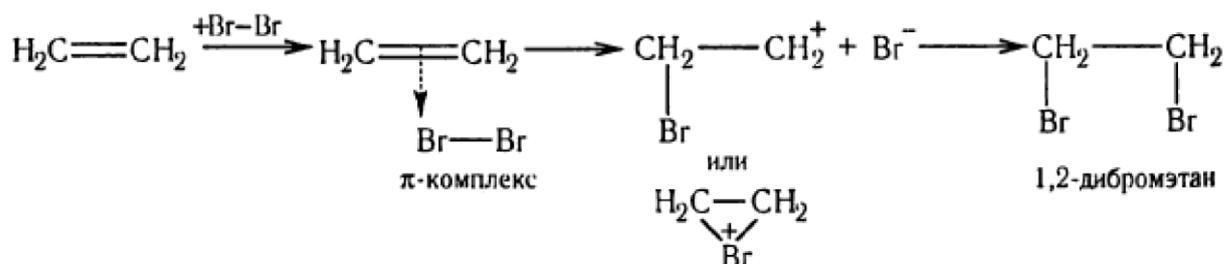


Легче образуется и более стабилен радикал (I). В этой радикале свободный электрон сопряжен с электронами пяти СН-связей, тогда как в радикале (II) он сопряжен только с электронами СН-связи. К тому же крайний углеродный атом более доступен для атаки. Радикал (I) далее реагирует с молекулой галогена с генерацией нового атома галогена:



1,2-дибромпропан

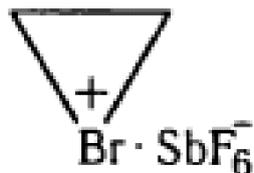
Чаще происходит присоединение по ионному электрофильному механизму. Молекула галогена атакует двойную связь, захватывая электроны и образуя так называемый π-комплекс. Затем отделяется отрицательный ион галогена. К возникающему карбениевому или бромониевому катиону присоединяется отрицательный ион галогена:



Относительно природы промежуточного катиона можно сделать заключение по стереохимическим результатам реакции. Свободный карбениевый катион – плоский и, следовательно, присоединение к нему не будет стереоспецифическим. Бромониевый катион, наоборот, должен приводить к образованию только транс-аддукта (аддукт – продукт присоединения). По-видимому, рассматриваемые реакции могут идти с образованием обоих типов катионов, так как известны случаи как стереоспецифического, так и нестереоспецифического галогенирования.

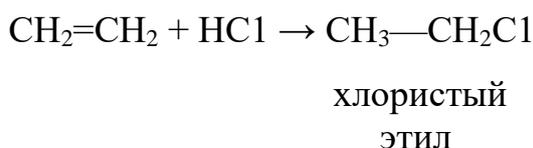
Присоединение, по-видимому, идет через бромониевый катион, так как в

тех случаях, где может быть доказана конфигурация, были получены продукты присоединения транс-конфигурации стойких солей, например:



Реакция олефинов с галогенами служит для качественного и количественного определения их в смесях. По количеству поглощенного брома можно установить содержание олефина.

3. Гидрогалогенирование. Олефины присоединяют также все галогеноводороды:

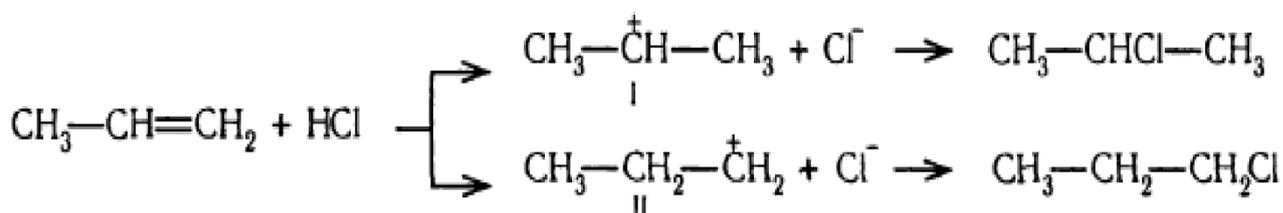


Наиболее легко реагирует йодистый водород. Фтористый водород часто (особенно в присутствии влаги) присоединяется с одновременной полимеризацией олефина. С хорошими выходами алкилфториды получаются при действии на алкены растворов HF в третичных аминах (триэтиламин, пиридин) и тетрагидрофуране при 0°C. Присоединение хлористого водорода требует обычно нагревания или присутствия катализаторов.

Механизм электрофильного присоединения галогеноводородов двухступенчатый, как и механизм присоединения галогенов, однако π -комплексы в этом случае, вероятно, не образуются: реакции идут через карбениевые ионы и, следовательно, должны быть нестереоспецифичными. Наблюдаемая в ряде случаев стереоспецифичность объясняется тем, что в реакции участвуют не свободные карбениевые ионы, а ионные пары карбениевый ион – анион.

Присоединение галогеноводородов к несимметричным олефинам происходит в соответствии с правилом Марковникова: водород направляется преимущественно к наиболее гидрогенизированному углеродному атому. Такое направление преимущественного присоединения галогеноводорода

определяется относительной стабильностью образующихся на первой стадии реакции катионов: катион (I) более стабилен, чем катион (II), так как в нем более выражено сверхсопряжение (свободная орбиталь катиона (I) может взаимодействовать с электронами шести СН-связей, в то время как в катионе (II) только двух СН-связей). На второй стадии реакции оба катиона присоединяют анион галогена:



Направлений реакции гидрогалогенирования хорошо иллюстрирует схема, приведенная на рис.10. Более устойчивому карбениевому иону отвечает более устойчивое переходное состояние с меньшей энергией активации (E'_a), обеспечивающее большую скорость реакции.

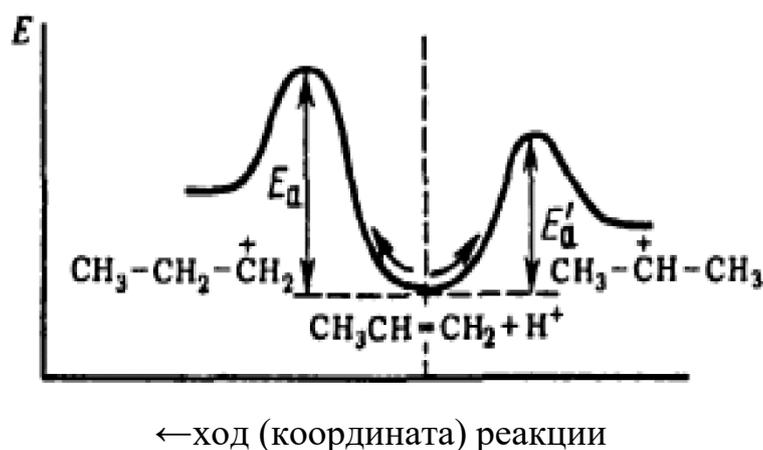


Рис.10. Схема потенциальных кривых гидрогалогенирования

Правило Марковникова соблюдается только при ионном (гетеролитическом) механизме присоединения галогеноводородов. При радикальном- (гомолитическом) механизме присоединения галогеноводорода происходит в обратном порядке – пероксидный эффект Караша.

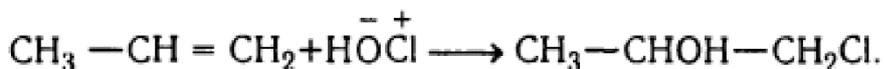
Радикальное присоединение наблюдается, например, при действии на олефины бромистого водорода в присутствии пероксидов (или кислорода). Последние взаимодействуют с бромистым водородом и освобождают атомы

брома, которые и присоединяются по месту двойной связи к крайнему углеродному атому, так как при этом образуется более стабильный радикал. Возникающий радикал продолжает реакцию:



Радикальное присоединение HF и HI никогда не наблюдалось.

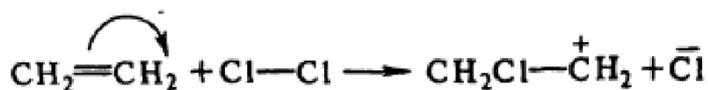
4. Гипогалогенирование. Присоединение к олефинам гипогалогенитных кислот и их эфиров также происходит по правилу Марковникова: более электроотрицательный в гипогалоидных кислотах хлор направляется преимущественно к наиболее гидрогенизированному атому углерода:



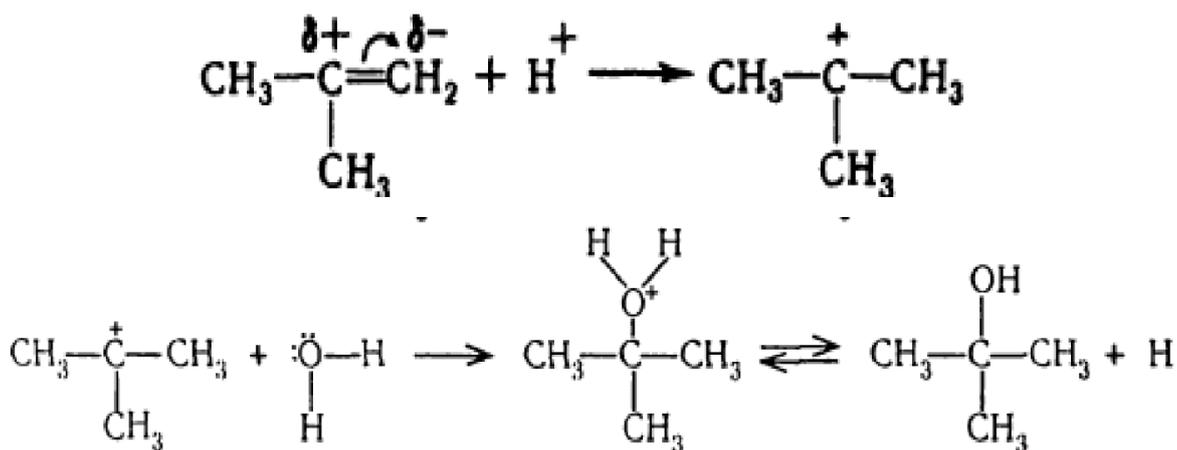
Можно взять хлор и воду. Тогда реакция идет по схеме:



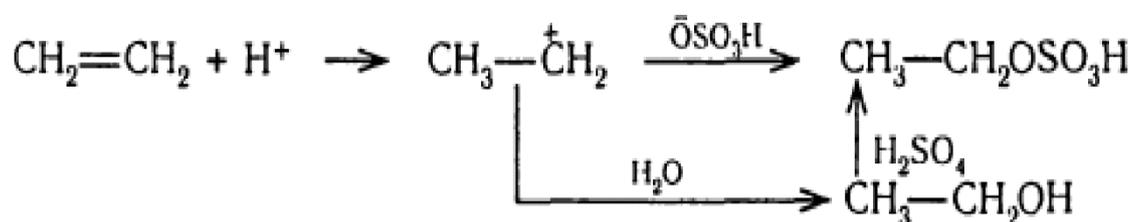
Механизм реакции в этом случае можно представить следующим образом:



5. Гидратация. В присутствии катализаторов олефины присоединяют воду, образуя спирты. Реакция, очевидно, идет по карбокатионному механизму, так как в исследованных случаях она оказалась нестереоспецифичной:



Для получения спиртов часто используется поглощение олефинов концентрированной серной кислотой. При этом промежуточный карбокатион может реагировать как с содержащейся в кислоте водой с образованием спирта, так и с анионом серной кислоты с образованием этилсерной кислоты. Последняя может получаться и при взаимодействии спирта с серной кислотой:

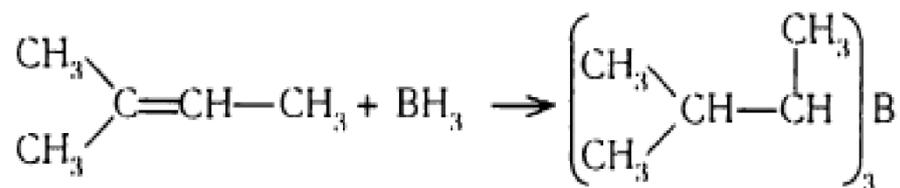


Олефины поглощаются серной кислотой тем легче, чем больше алкильных радикалов имеется у двойной связи. Этилен поглощается только 96-98%-ной кислотой, пропилен — 75-80% ной, изобутилен — 34-50% ной. Этой закономерностью можно воспользоваться для разделения олефинов различного строения.

Сернокислотный метод гидратации олефинов имеет ряд существенных недостатков: большой расход серной кислоты, трудность ее регенерации, коррозия аппаратуры и др. В настоящее время разработано и освоено промышленностью несколько новых методов. Например, гидратацию этилена производят при давлении не ниже 9,9 МПа (100 атм) и температуре 300-350°C на силикагеле, пропитанном смесью фосфорной и вольфрамовой кислот.

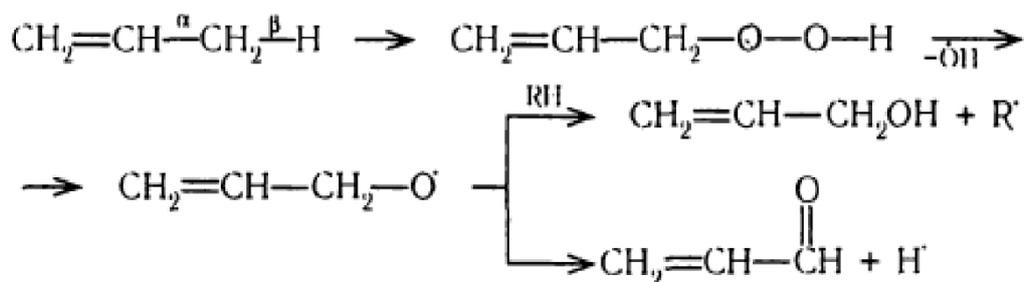
6. Гидроборирование. Олефины присоединяют по двойной связи бороводороды. Мономерный бороводород применяется в виде комплекса с тетрагидрофураном или аминами. В зависимости от реагентов реакция проводится при температурах 0-100°C. Процесс обычно не останавливается на стадии образования моноалкилборана. Конечными продуктами являются триалкилбораны. Направление присоединения соответствует правилу Марковникова (бор направляется к более гидрогенизированному атому

углерода), хотя определяющим здесь являются пространственные, а не электронные факторы:

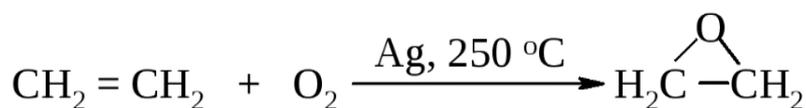


7. **Окисление.** Олефины окисляются кислородом воздуха или другими окислителями. Направление окисления зависит от условий реакции и выбора окислителя.

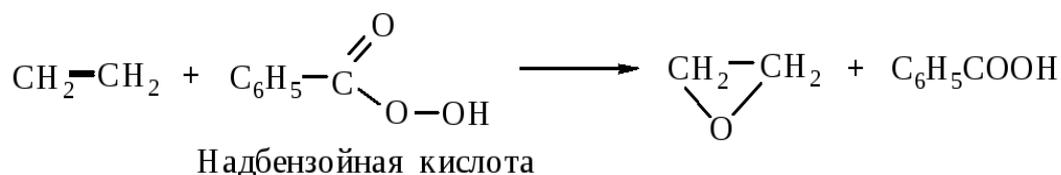
а) олефины с кислородом воздуха без катализатора образуют гидропероксиды, распадающиеся с образованием спиртов и карбонильных соединений. Воздействию кислорода с разрывом связи подвергается обычно наиболее подвижный водородный атом, находящийся в β -положении по отношению к двойной:



б) кислородом воздуха в присутствии серебряного катализатора олефины окисляются до органических оксидов:



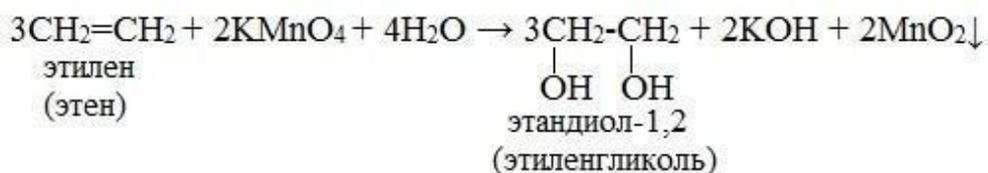
Аналогично действуют гидропероксиды ацилов (реакция Прилежаева):



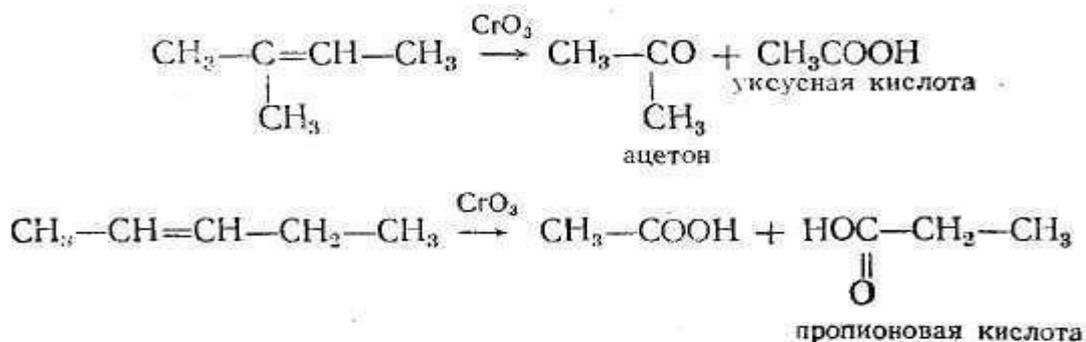
Олефины можно также окислять в эпоксиды с помощью полимерного реагента — смолы, содержащей связанные с ароматическим ядром

карбоксильные группы и обработанной H_2O в кислой среде. Прореагировавшая смола вновь переводится в активное состояние обработкой H_2O .

в) разбавленный раствор перманганата калия (реакция Вагнера) с олефинами образуют гликоли. По месту двойной связи присоединяются два гидроксила:

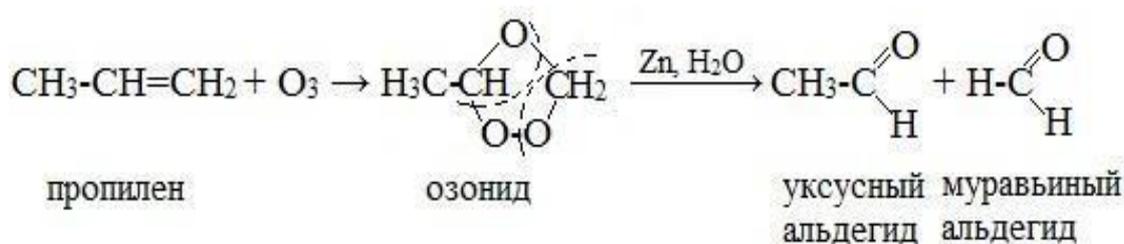


При действии концентрированных растворов окислителей (перманганат калия, хромовая кислота, азотная кислота) молекула олефина разрывается по месту двойной связи, образуя кетоны или кислоты:



Эта реакция широко использовалась для определения строения олефинов, так как по образовавшимся кислотам и кетонам можно сделать заключение о строении и составе радикалов, связанных с этиленовой группировкой в исходном соединении.

г) при определении строения олефинов в качестве специфического окислителя используется озон – озонирования Гарриеса (озонолиз). Озон присоединяется по месту двойной связи, образуя нестойкие, взрывчатые озониды. При обработке водой они образуют пероксид водорода и карбонильные соединения

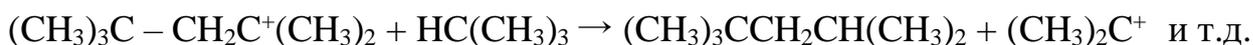
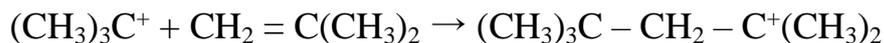
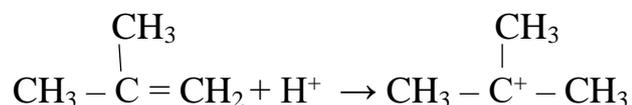


Альдегиды при этом могут окисляться пероксидом водорода до кислот.

Алкилирование. Особое место среди реакций присоединения олефинов занимают процессы, идущие с удлинением углеродной цепи. К таким процессам относится, например, алкилирование парафинов олефинами в присутствии фосфорной или серной кислот:



или термическое (при 500°C и 10-30 МПа, или 100-300 атм):



Этим путем можно получать парафины с изостроением, например, изооктан, представляющие большой интерес как высокооктановое моторное топливо.

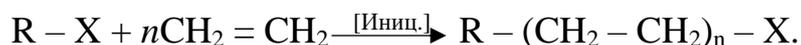
Диспропорционирование. Реакции диспропорционирования (метатезис) олефинов протекают в присутствии катализаторов Циглера (последние получают взаимодействием WCl_6 и MoCl_5 с этилалюминий дихлоридом):



На основании экспериментальных данных, полученных с помощью дейтерированных олефинов, предполагают, что диспропорционирование осуществляется через промежуточное образование четырехчленного цикла. Эта реакция имеет промышленное значение; так, например, из этилена и 2-

бутена можно получать пропилен.

Теломеризация. *Теломеризацией* называют особый вид оборванной на ранних стадиях цепной полимеризации непредельных соединений с участием других непредельных или предельных соединений, поставляющих концевые группы. Последние являются также передатчиками цепи. В результате теломеризации образуется смесь продуктов различной, но небольшой молекулярной массы (теломеры):



где $n = 1, 2, 3$ и т. д.

Теломеризация может проходить по радикальному или ионному механизмам. В первом случае реакции инициируют УФ-излучением или в качестве инициаторов применяют пероксиды, во втором случае в качестве катализаторов используют ионные соединения, например кислоты Льюиса.

Продукты теломеризации используются в различных направлениях, например в синтезе галогензамещенных кислот.

Полимеризация. Одним из наиболее важных для современной техники превращений олефинов является реакция полимеризации. *Полимеризацией* называют процесс образования высокомолекулярного вещества (полимера) путем соединения с помощью главных валентностей молекул исходного низкомолекулярного вещества (мономера).

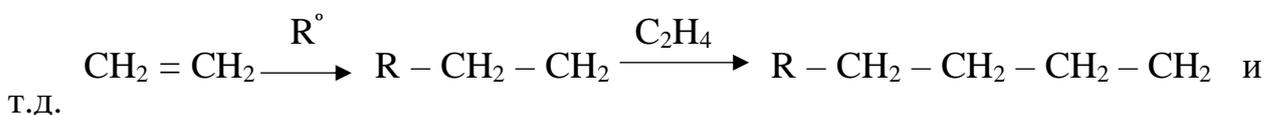
Полимеризация олефинов может быть вызвана нагреванием, сверхвысоким давлением, облучением, действием свободных радикалов или катализаторов.

В реакцию полимеризации могут вступать как индивидуальные вещества, так и смеси мономеров. В последнем случае говорят о смешанной полимеризации — сополимеризации.

Склонность к полимеризации зависит от строения олефинов: обычно замещение водорода радикалами по обоим концам двойной связи мешает полимеризации (пространственные трудности).

Полимеризация олефинов в зависимости от механизма может быть двух видов: *радикальная или ионная*.

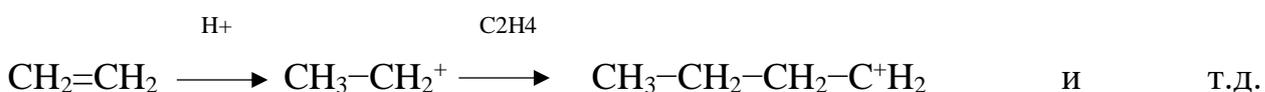
Радикальная полимеризация вызывается (инициируется) веществами, способными в условиях реакции распадаться на свободные радикалы (пероксиды, диазоаминосоединения и другие вещества), а также действием теплоты, света.



Ионная полимеризация происходит благодаря образованию из молекул мономера реакционноспособных ионов. Именно от названия растущей частицы полимера в процессе реакции происходят названия полимеризации - катионная и анионная.

Ионная полимеризация (катионная).

Катализаторами катионной полимеризации являются кислоты, хлориды алюминия, бора и т.д. Катализатор обычно регенерируется и не входит в состав полимера. Механизм катионной полимеризации этилена в присутствии кислоты как катализатора можно представить следующим образом.



Протон атакует молекулу этилена, вызывая разрыв двойной связи, присоединяется к одному из атомов углерода и образует карбониевый катион или карбокатион. Представленный тип распада ковалентной связи называется гетеролитическим расщеплением (с греческого *heteros* - *иной, разный*).

Образующийся карбокатион атакует далее следующую молекулу этилена и аналогичным образом приводит к новому карбокатиону, вызывающему дальнейшие превращения исходного соединения.

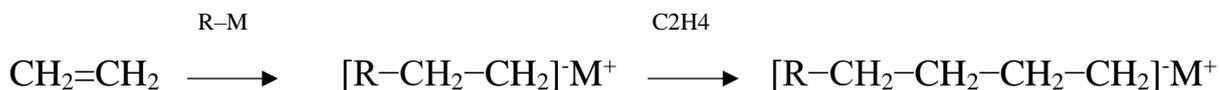
Как видно, растущей частицей полимера является карбокатион.

Элементарная ячейка полиэтилена представляется следующим образом: $\text{-(CH}_2\text{-CH}_2\text{)-}$ Обрыв цепи может произойти

вследствие захвата растущим катионом соответствующего аниона или с потерей протона и образованием конечной двойной связи.

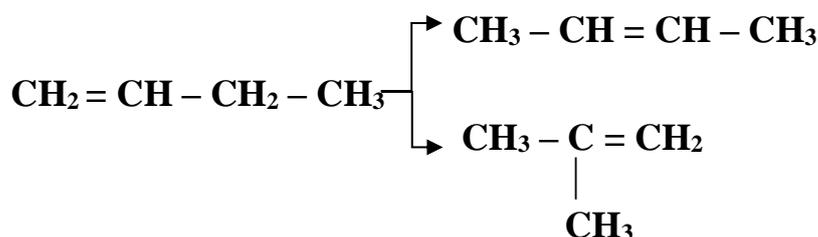
Ионная полимеризация (анионная).

Катализаторами анионной полимеризации являются некоторые металлоорганические соединения, амиды щелочных металлов и т.д. Механизм анионной полимеризации этилена под влиянием металлалкилов представляется следующим образом:



Металлалкил атакует молекулу этилена и под ее воздействием осуществляется диссоциация металлалкила на катион металла и алкил-анион. Образующийся алкил-анион, вызывая гетеролитическое расщепление π -связи в молекуле этилена, присоединяется к одному из атомов углерода и дает новый карбониевый анион или карбанион, стабилизирующийся катионом металла. Образующийся карбанион атакует следующую молекулу этилена и по указанному пути приводит к новому карбаниону, вызывающему дальнейшие аналогичные превращения исходного соединения в полимерный продукт с заданной степенью полимеризации, т.е. с заданным числом мономерных звеньев. Растущая частица полимера, как видно, представляет собой карбанион. Элементарная ячейка полиэтилена представляется следующим образом: $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)$

Изомеризация. При высоких температурах или в присутствии катализаторов олефины способны изомеризоваться. При этом происходит или перемещение двойной связи (обычно в центр молекулы), или изменение строения углеродного скелета, или то и другое одновременно:

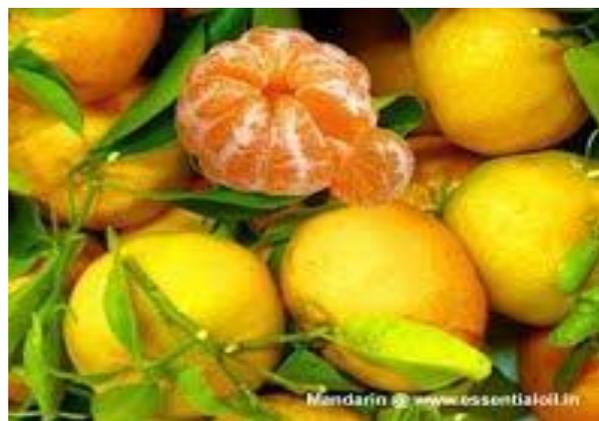


Применение.

Алкены применяются в качестве исходных продуктов в производстве полимерных материалов (пластмасс, каучуков, пленок) и других органических веществ.

Этилен в больших количествах выделяют из газов крекинга и коксования и используют для получения полимеров (полиэтилен, поливинилхлорид), растворителей (спирт, дихлорэтан, эфиры гликолей), антифризов (жидкостей, понижающих температуру замерзания воды), уксусного альдегида и уксусной кислоты.

В последнее время этилен стал применяться в качестве регулятора роста растений и активатора роста плодов.



Пропилен также выделяют из промышленных газов и применяют, главным образом, для получения полипропилена и изопропилового спирта.

Из последнего получают ацетон.



Из пропилена можно также получить акрилонитрил, глицерин и фенол.

Бутилены с нормальным строением перерабатывают в дивинил (важнейший мономер в производстве синтетического каучука). Изобутилен используют высокооктанового топлива (изооктана), полиизобутилена.



Пентены (амилены) с нормальным строением изометризуются в изоамилены, а последние дегидрируются в изопрен.



Один из высших гомологов этилена цис-9-трикозен $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$ — вещество, привлекающее самцов домашней мухи. Он используется для прекращения ее размножения. Такие вещества называются феромонами.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Как образуется π -связь?
2. Сравните между собой σ - и π -связи. В чем их различие?
3. Сравните межъядерное расстояние между атомами углерода в состоянии

sp^3 - и sp^2 -гибридизации. Чем объясняется их различие?

4. В молекуле каких из перечисленных веществ атомы углерода находятся в состоянии sp^2 -гибридизации: C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 ?

5. На какой из схем (рис.11.) правильно показано образование π -связей в молекуле этилена? Ответ мотивируйте.

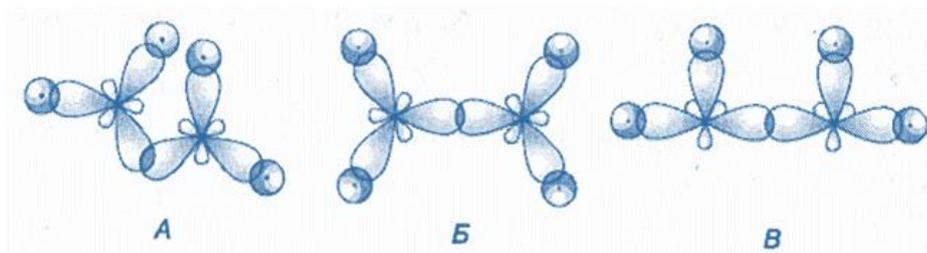


Рис. 11.

6. Какая из схем (рис.12.) точнее передает образование π -связей в молекуле этилена? Объясните, почему.

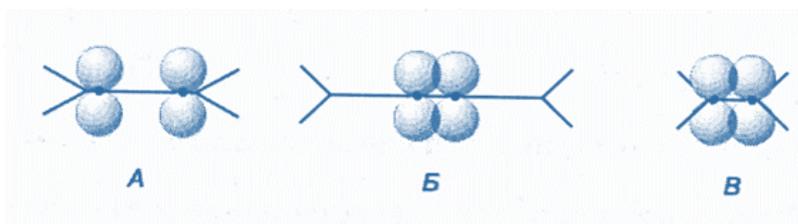


Рис.12.

7. Какая модель на рис.13. соответствует строению молекулы этилена? Ответ обоснуйте.

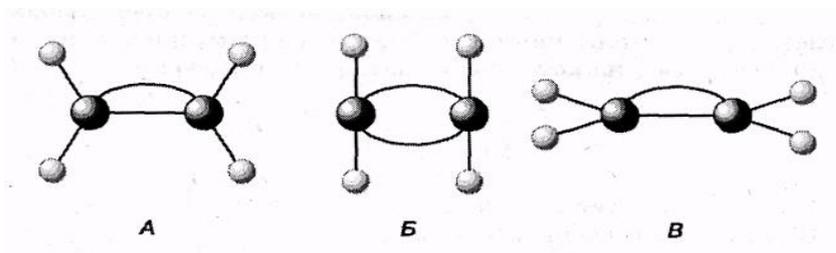


Рис. 13.

8. 1,2-дибромэтан, используемый в качестве добавки к моторному топливу для удаления из цилиндров двигателя свинца, получают бромированием этилена. Рассчитайте объем этилена, необходимый для получения 94г 1,2-дибромэтана.

9. Определите объем и массу этилового спирта ($\rho=0,8\text{г/см}^3$), полученного

прямой гидратацией 5,6м³ этилена, если выход этилового спирта составил 95% от теоретического.

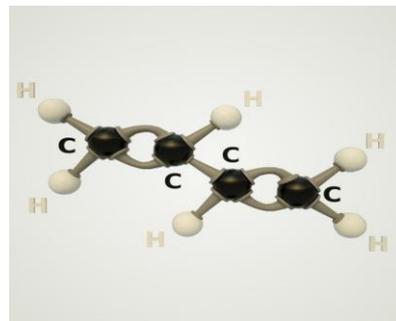
10. При взаимодействии 6г углерода с водородом выделилось 37,42кДж теплоты. Напишите термохимические уравнения реакции образования и реакции разложения метана.

III.2. Диеновые углеводороды (алкадиены)

Диеновые углеводороды или алкадиены

– непредельные углеводороды, содержащие две двойные углерод - углеродные связи.

Общая формула алкадиенов C_nH_{2n-2} .



Диеновые углеводороды имеют две двойные связи в молекуле, т.е. на четыре атома водорода меньше, чем соответствующие им предельные углеводороды. Общая формула алкадиенов C_nH_{2n-2} . Поскольку для образования двух двойных связей необходимо по крайней мере три атома углерода, в этом ряду гомологи с одним и двумя атомами углерода не существуют.

В зависимости от взаимного расположения двойных связей диеновые углеводороды можно разделить на три основных типа:



1) углеводороды с кумулированными (примыкающими к одному

атому углерода) двойными связями — аллен и его гомологи;

2) углеводороды с сопряженными (конъюгированными) двойными связями – дивинил и его гомологи;

3) углеводороды с изолированными двойными связями.

Диеновые углеводороды по систематической номенклатуре называются так же, как и этиленовые углеводороды, только вместо суффикса *-ен* ставится суффикс *-адиен* (так как двойных связей две). Главная цепь выбирается таким образом, чтобы двойные связи были в главной цепи, а локанты расставляются таким образом, чтобы атомы углерода, от которых начинаются двойные связи, имели бы наименьшие значения. Положение двойных связей, как обычно, показывают цифрами, рис.14.

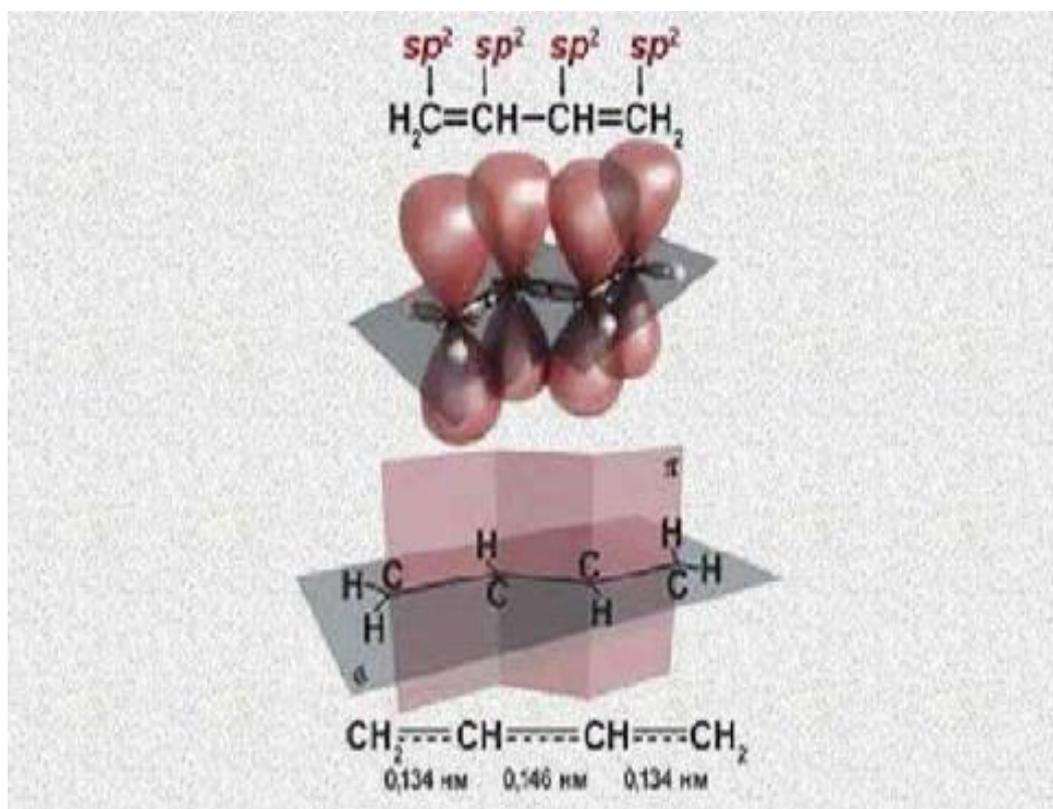


Рис.14. Электронное строение бутадиена - 1,3.

Нумерация атомов углерода в цепи проводится так, чтобы двойные связи получили наименьшие номера. Для некоторых диенов сохранились тривиальные или старые рациональные названия (табл.14):

Таблица 14.

Название диеновых углеводородов по систематической номенклатуре

$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$	пропадиен, аллен
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{C}=\text{CH}_2$	1,2-бутадиен, метилаллен
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	1,3-бутадиен, дивинил
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2-метил-1,3-бутадиен, изопрен
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	1,3-пентадиен, пиперилен
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{C}=\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	2,3-диметил-1,3-бутадиен
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	1,5-гексадиен, диаллил

Диеновые углеводороды первых двух типов проявляют своеобразные свойства. Для углеводородов третьего типа характерны обычные реакции этиленовых углеводородов, только в них принимают участие не одна, а обе связи с большей или меньшей селективностью.

Аллены. В молекуле аллена и других соединений с кумулированными связями π -связи располагаются в двух взаимно перпендикулярных плоскостях. Плоскости, в которых располагаются две пары водородных атомов, также взаимно перпендикулярны. Два крайних углеродных атома алленовой системы находятся в состоянии sp^2 -гибридизации, средний — sp -гибридизации (рис.15.).

Диены, имеющие различные заместители при углеродных атомах у двойных связей, подобно алкенам, проявляют *цис-транс*-изомерию.

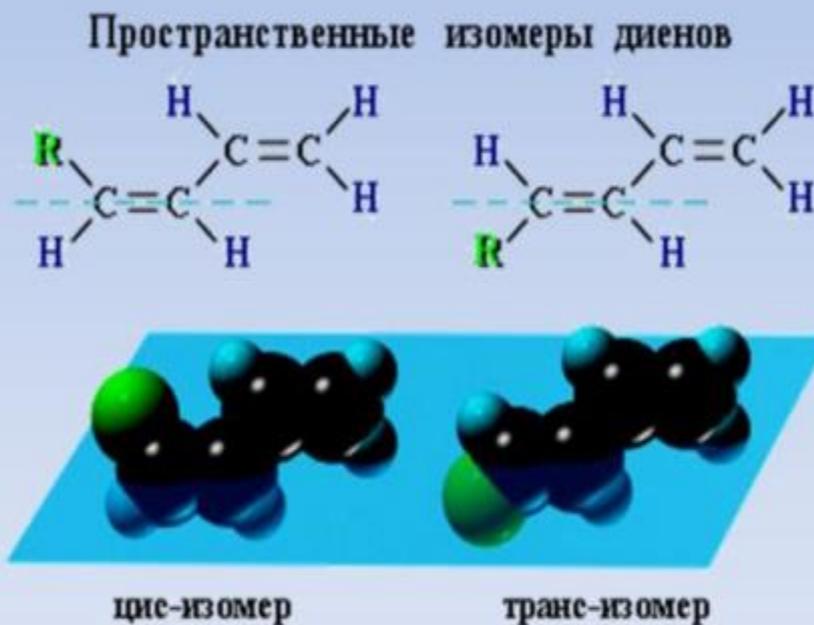
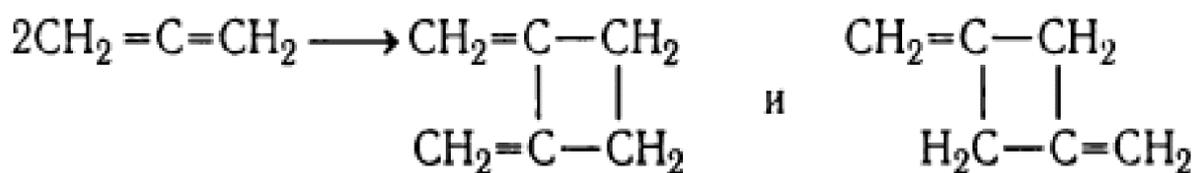


Рис. 15. Схематическое изображение строения молекулы аллена

Для алленов характерны легкость гидратации разбавленной серной кислотой с образованием кетонов, способность полимеризоваться или конденсироваться с другими непредельными соединениями с образованием четырехчленных циклов (С.В.Лебедев):



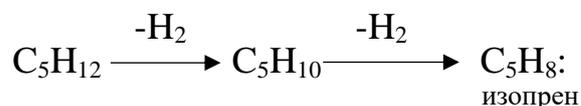
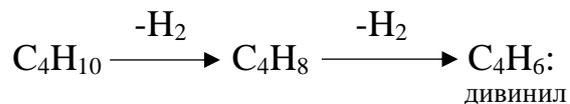
1,3-Алкадиены. Наибольшего внимания заслуживают углеводороды с сопряженными двойными связями. Родоначальником этого ряда является дивинил (1,3-бутадиен).

Способы получения.

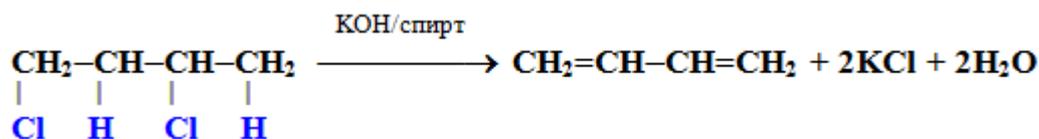
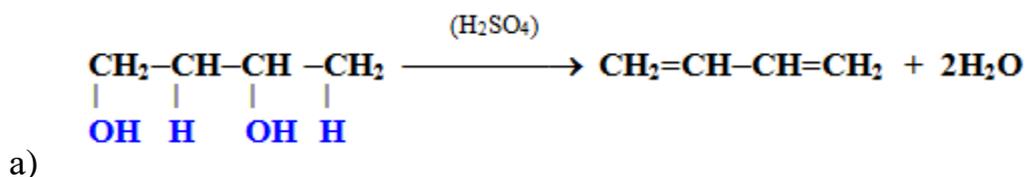
Способы получения углеводородов ряда дивинила в большинстве случаев не отличаются от способов получения олефинов, только соответствующие реакции необходимо проводить дважды или в качестве

исходного вещества применять соединения, уже содержащие двойную связь.

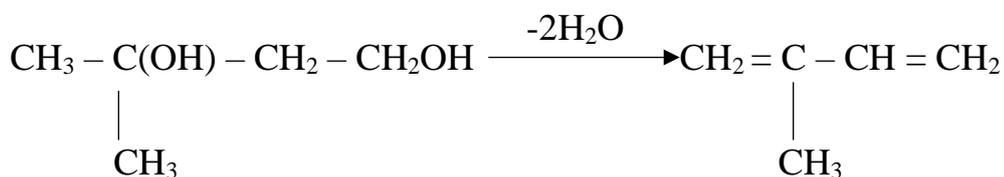
1. Дивинил и изопрен получают в промышленности дегидрогенизацией соответственно бутано-бутиленовых или изопентан-амиленовых смесей обычно над катализаторами, содержащими Cr_2O_3 :



Дивинил, изопрен, диизопропенил (в промышленных масштабах) получают дегидратацией гликолей или действием спиртового раствора щелочи на дигалогены:

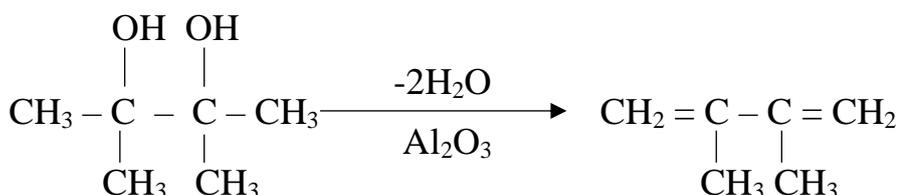


б)



2-метил -2,4 – бутандиол

изопрен



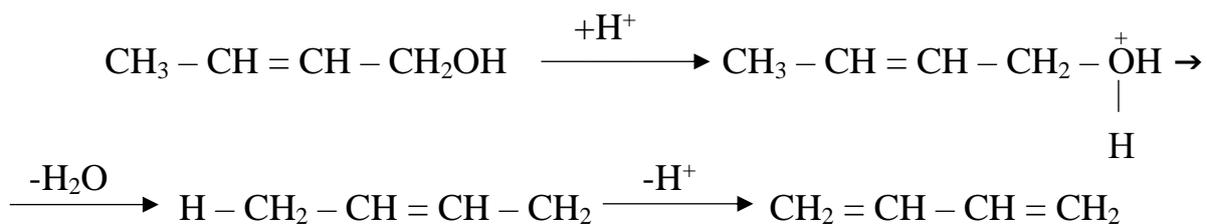
2, 3 – диметил -2.3 – бутандиол

динзонпропенил

2-3-диметил – 1,3- бутадиен

2. Алкадиены получают также дегидратацией непредельных спиртов.

Так, например, дивинил-дегидратацией кротилового спирта:

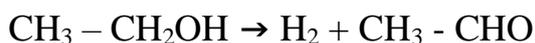


Не обязательно применять готовый кротиловый спирт. Очень большую роль в промышленном производстве дивинила сыграл метод С.В.Лебедева, в котором кротиловый спирт является только промежуточным продуктом.

Пары этилового спирта пропускают над дегидратирующим и дегидрирующим катализаторами, в результате чего получается дивинил с выходом более 70% (от теоретического):



При этом на катализаторе протекают следующие реакции (Ю.А.Горин):



уксусный альдегид



β-оксимасляный альдегид

кротоновый альдегид



кротиловый спирт

дивинил

Физические свойства.

Дивинил при обычных условиях – газ. Изопрен и другие простейшие алкадиены – жидкости. Обычные закономерности, свойственные гомологическим рядам углеводородов, действуют и в этом ряду.

Для алкадиенов с сопряженными двойными связями характерны аномально высокие показатели преломления света. Благодаря этой

особенности найденные молекулярные рефракции алкадиенов значительно больше вычисленных. Разница между найденной и вычисленной величинами составляет обычно 1-1,5 единиц. Она называется молекулярной *экзальтацией*.

Алкадиены поглощают ультрафиолетовое излучение в значительно более длинноволновой области, чем алкены. Например, 1,3-бутадиен поглощает при 217нм. Накопление в молекуле сопряженных двойных связей ведет к дальнейшему смещению максимума поглощения из ультрафиолетовой области в видимую область: при четырех сопряженных двойных связях появляется желтая окраска.

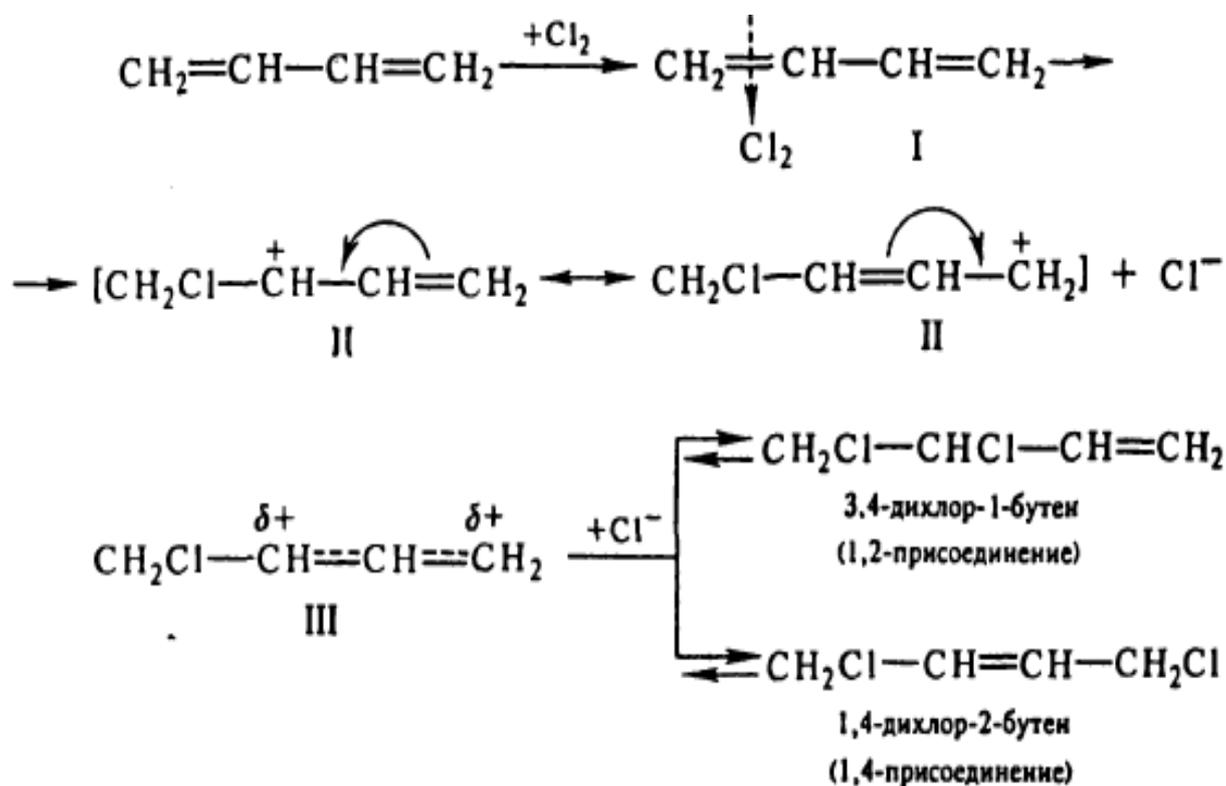
В ИК-спектрах для 1,3-алкадиенов характерно снижение частоты и увеличение интенсивности полосы валентных колебаний двойных связей (примерно до 1600см^{-1}).

Химические свойства

Две сопряженные π -связи образуют общее электронное облако — все четыре углеродных атома находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. Это приводит к укорочению простой связи (до 0,146нм) и к стабилизации молекулы. Так, например, энергия образования молекулы дивинила на 14,6кДж/моль больше по сравнению с вычисленной энергией образования углеводорода того же состава, но без учёта сопряжения двойных связей. Эту разность называют энергией резонанса. Эта особенность в строении диеновых углеводородов делает их способными присоединять различные вещества не только по одной из двойных связей, но и к крайним атомам сопряженной системы — в 1,4-положение с перемещением двойной связи.

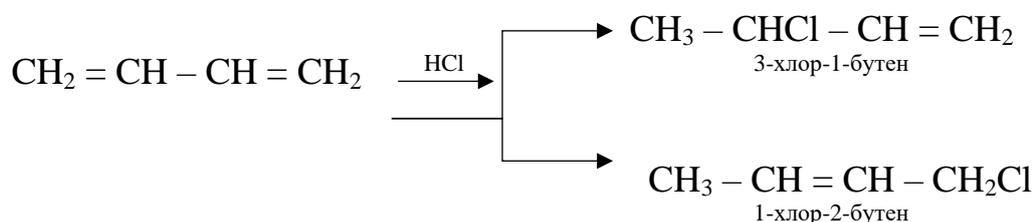
Каталитическая гидрогенизация, электрофильное присоединение галогенов и галогенводородов, направление этой реакции в условиях кинетического и термодинамического контроля.

Гидрирование. Каталитически возбужденный водород присоединяется в 1,2- и 1,4-положения:

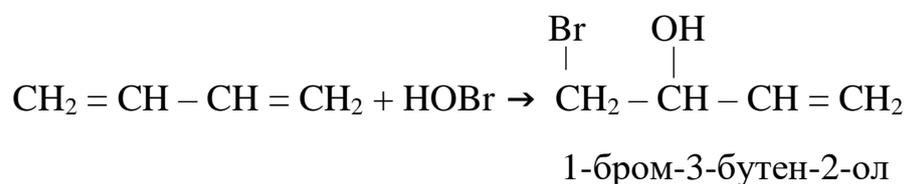


Если в условиях реакции присоединения система близка к состоянию равновесия, содержание каждого изомера в продуктах реакции зависит от положения равновесия. Обычно 1,4-продукт энергетически более выгоден и потому преобладает.

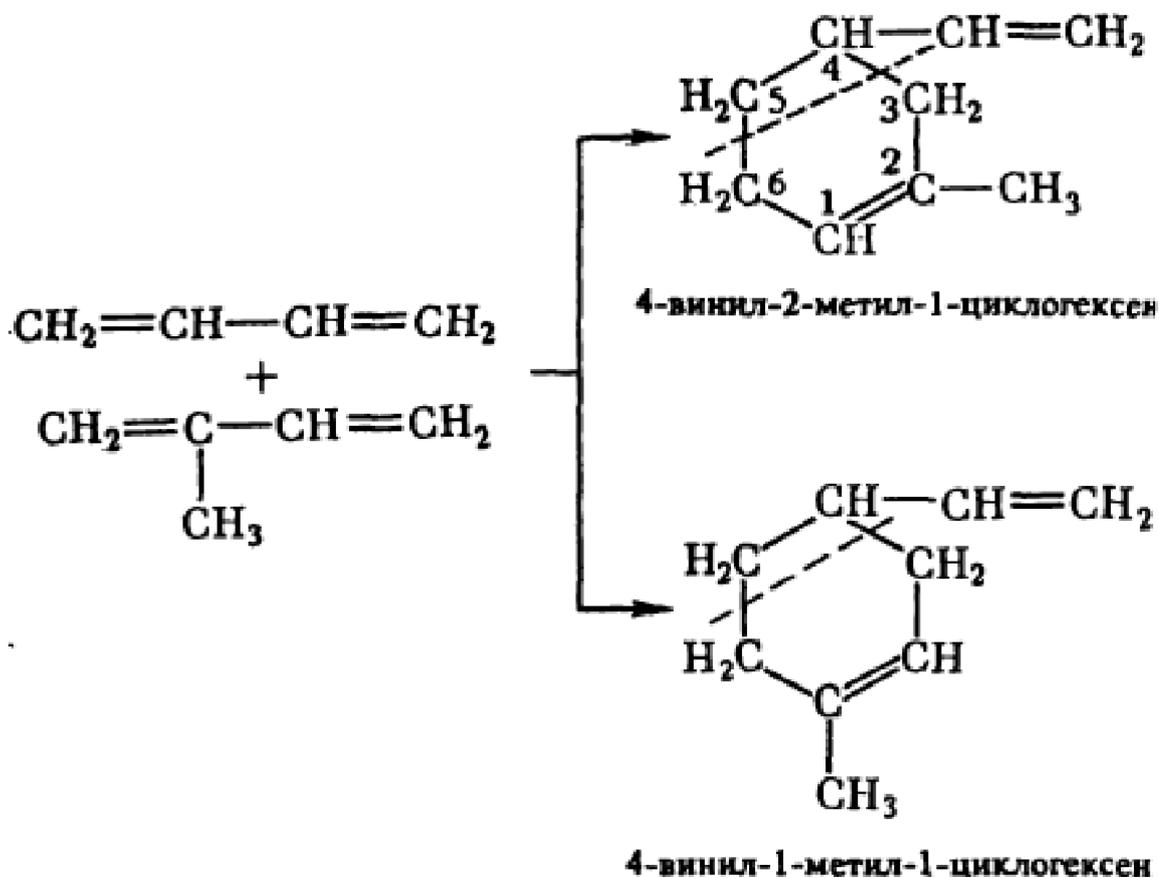
Гидрогалогенирование. В реакциях присоединения галогеноводородов действуют те же закономерности:



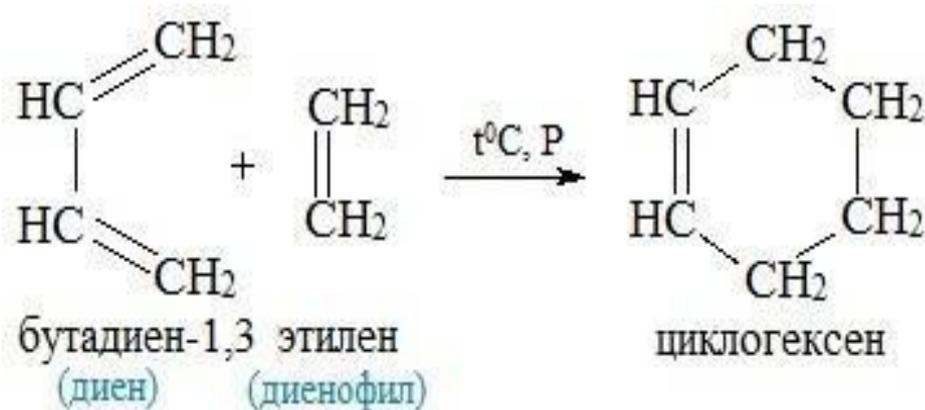
Димеризация. При нагревании молекулы диеновые углеводороды способны присоединяться друг к другу таким образом, что одна из них реагирует в 1,2-, а другая в 1,4-положениях. Одновременно в небольших количествах получается также продукт присоединения обеих молекул в 1,4-положение:



В такую реакцию димеризации могут вступать и молекулы различных диенов:



Диеновый синтез. Особенно легко такие реакции идут в том случае, когда одна из реагирующих молекул имеет активированную двойную связь, электрофильность, которой повышена, благодаря сопряженным электроотрицательным атомам. Подобные конденсации получили название диенового синтеза или реакции Дильса-Альдера:



Эта реакция широко используется для качественного и количественного определения диеновых углеводородов, а также для синтеза различных соединений с шестичленными циклами.

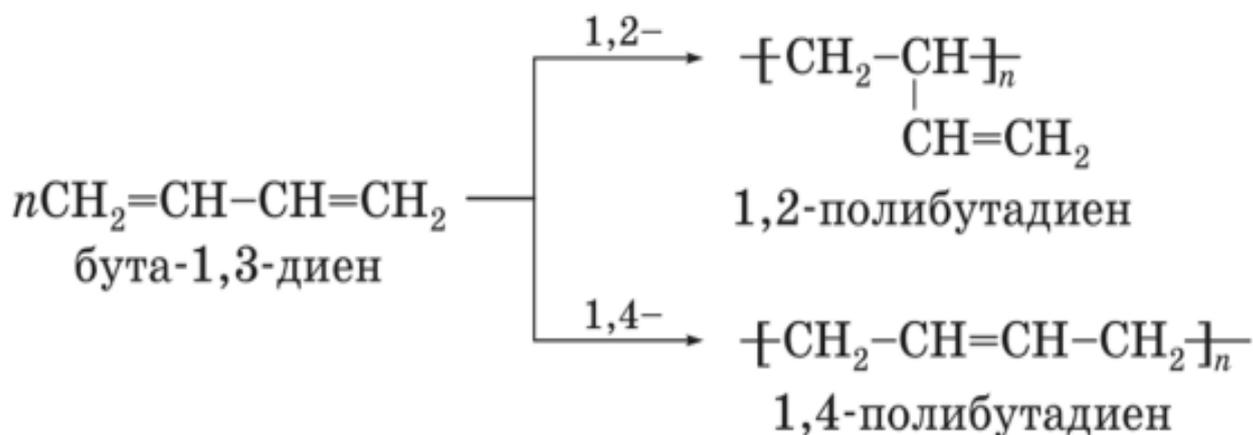
Реакции диенового синтеза и димеризации алкадиенов идут через циклическое переходное состояние с одновременным или почти одновременным образованием обеих новых связей, т.е. как перециклические процессы.

Возможность и условия протекания подобного рода реакций циклизации, проходящих без промежуточного образования радикалов или ионов, подчиняются закономерностям, которые носят название правил Вудворда – Гофмана. Согласно этим правилам, для того чтобы замкнулся цикл, орбитали, образующие новые связи, должны иметь возможность перекрыться с образованием связывающих орбиталей, т.е. должны быть направлены друг к другу сегментами одинакового знака.

Если для этого не требуется возбуждение какой-либо из реагирующих молекул (переход электронов на более высокий уровень с изменением знака сегментов), то процесс разрешен по симметрии как термический, т.е. реакция будет идти или ускоряться при нагревании. Если для указанной выше ориентации орбиталей необходимо перевести электроны одной из молекул на более высокий уровень (на разрыхляющую орбиталь), реакция разрешена по симметрии только как фотохимический процесс.

Полимеризация. Важной особенностью диеновых углеводородов с

сопряженными связями является способность их полимеризоваться каучукоподобные продукты.

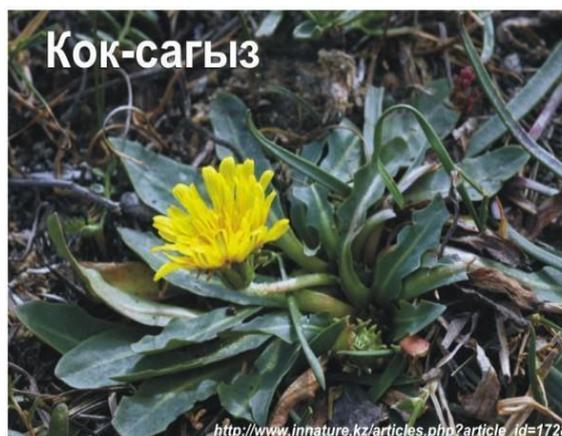


Большое значение имеет сополимеризация диеновых углеводородов с другими мономерами — стиролом, акрилонитрилом и др.

III.3. **Натуральный и синтетический каучук**

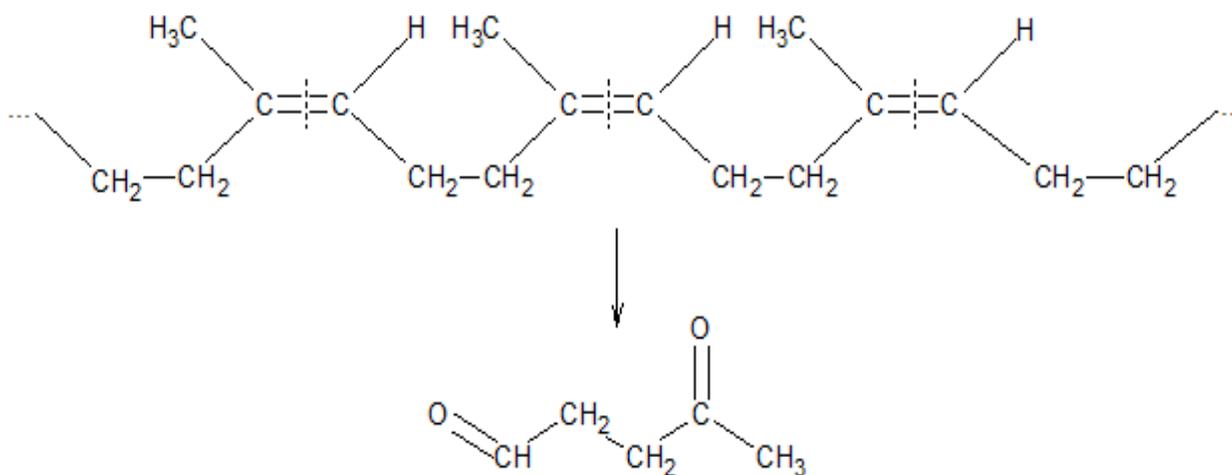
Натуральный каучук

добывается из сока некоторых растений. Каучуковым растениям относятся гевея, гваюлла, кок-сагыз, тау-сагыз, обыкновенный одуванчик. При коагуляции млечного сока перечисленных растений выделяется каучук. Промышленное значение имеет в настоящее время получение натурального каучука только на основе культивируемых плантаций тропического дерева гевеи.



По химическому составу и строению натуральный каучук представляет собой стереорегулярный цис-полимер изопрена, транс-полимер изопрена.

Строение каучука было доказано методом озонирования (Гарриес).

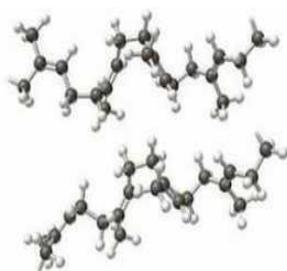


Натуральный каучук имеют только немногие страны. Остальные либо покупают натуральный каучук, либо заменяют его синтетическим.

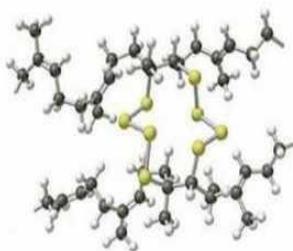
В настоящее время производят синтетические каучуки на основе следующих мономеров: дивинила, изопрена, хлоропрена, а также из олефинов, этилена (+ пропилен) и изобутилена.

Шинный каучук получают сополимеризацией бутадиена со стиролом, каучуки, устойчивые к действию бензина и масел, – сополимеризацией бутадиена с акрилонитрилом; химически стойкий бутил каучук – сополимеризацией изобутилена с дивинилом или изопреном.

Каучук – пластичный материал. Для того чтобы придать ему прочность, износостойчивость, эластичность, стойкость к изменениям температуры, к действию растворителей и химических реагентов, его подвергают вулканизации нагреванием с серой или её соединениям (вулканизатор) в смеси с наполнителями. Имеются и другие вулканизирующие средства.



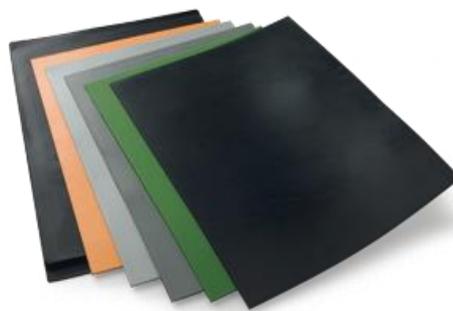
До вулканизации



После вулканизации

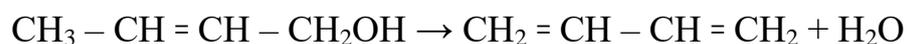
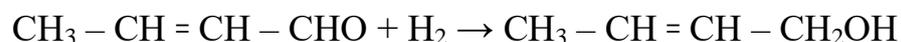
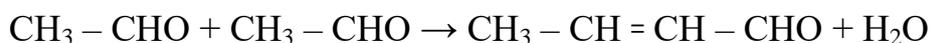
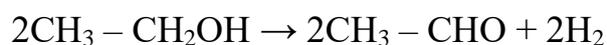
В процессе вулканизации происходит «сшивание» линейных молекул каучука в еще более крупные сетчатые (трехмерные) молекулы: получается резина.

Различные виды синтетического и натурального каучука очень широко применяются в промышленности транспортных средств, машиностроении, электротехнике, обувной промышленности и т. д.



Получение 1,3-бутадиена

Бутадиен-1,3 получается каталитическим разложением этилового спирта по методу С. В. Лебедева:



При этом получается целый ряд побочных продуктов реакции: диэтиловый эфир, высшие спирты, альдегиды, кетоны, различные углеводороды и др.

Принципиальная схема промышленного получения бутадиена-1,3 из этилового спирта изображена на рис.16.

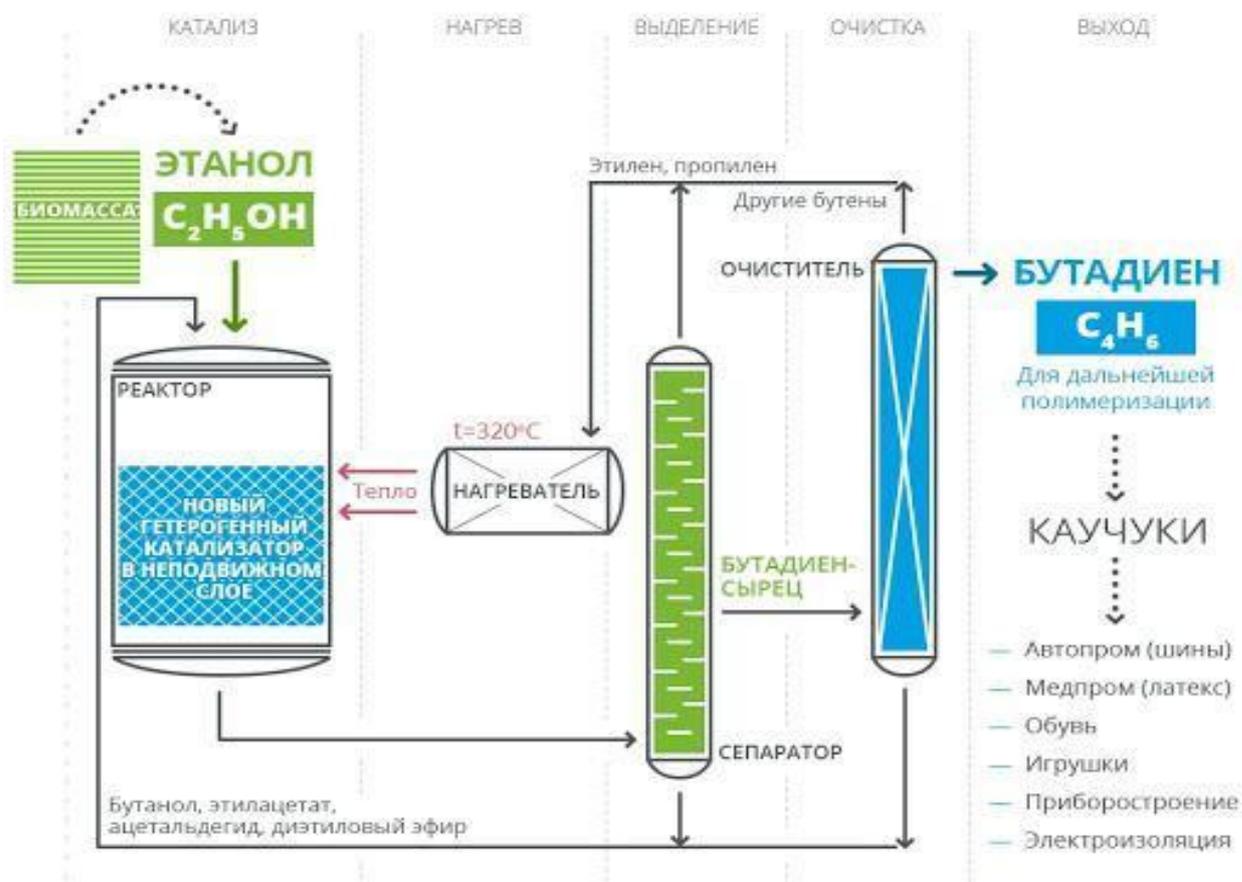


Рис.16. Схема производства бутадиена из этилового спирта.

Громадное, количество этилового спирта идет на изготовление бутадиена-1,3 – исходного вещества для получения синтетических каучуков.

Получение синтетических каучуков

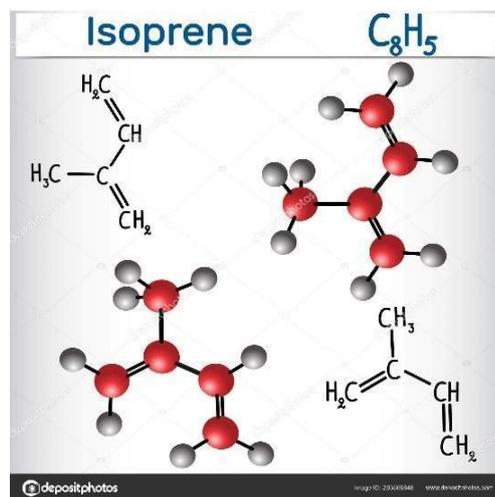
Основная отличительная особенность каучуков и продуктов его переработки – резин – высокие эластические свойства, проявляющиеся в достаточно широких температурных пределах.

Современная промышленность насчитывает свыше 40тыс. видов различных изделий из каучуков и резины: автомобильные и авиационные шины, обувь, плащи, предметы санитарии и гигиены, спорта, изоляция

электропроводов и кабелей, приводные ремни и транспортные ленты и много других. Примерно 80% всего вырабатываемого каучука расходуется на транспортные нужды.

В связи с бурным развитием промышленности, и особенно резким ростом производства автомашин и самолетов, в 1920-1930-е годы появилась потребность в увеличении выработки каучука и улучшении технических свойств резины. Потребовались изделия из каучука, выдерживающие высокие и низкие температуры (от +300 до -70°C), устойчивые к набуханию в маслах и бензине, обладающие высокой газонепроницаемостью и химической стойкостью к кислотам и т.д. Натуральный каучук такими свойствами не обладает, а кроме того, он добывается только в тропических и субтропических климатических районах, его производство на протяжении ряда лет удерживается на уровне 1800-2100 т в год и отличается высокой трудоемкостью. Возникновению идеи получения синтетического каучука предшествовали работы по определению состава натурального каучука.

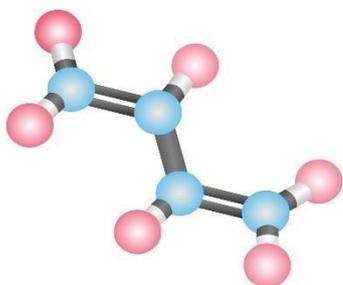
Первым, наиболее примечательным событием после установления химической формулы натурального каучука было открытие Ч.Уильямса, который в 1860 г. получил изопрен при сухой перегонке натурального каучука и заметил его способность загустевать при стоянии на воздухе.



В 1879г. А.Бушарда провел полимеризацию изопрена в присутствии концентрированной соляной кислоты. В 1884г. Г.Тильден получил изопрен термическим разложением скипидара. Он же установил, что изопрен способен самопроизвольно полимеризоваться. Так был осуществлен первый синтез каучука. Но скипидар как сырье слишком дорог, и поэтому этот способ не нашел применения в промышленности. В России начало

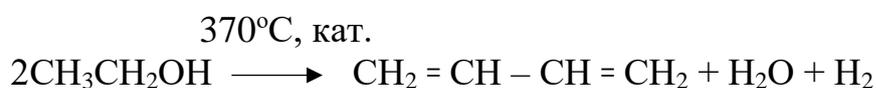
систематическим исследованиям непредельных соединений положил в 1870г. великий русский химик, создатель теории строения органических веществ А.М.Бутлеров. Он первый установил способность непредельных углеводородов полимеризоваться под действием хлорида цинка и серной кислоты, положил начало исследованиям механизма полимеризации непредельных соединений, изучая главным образом ди- и тримеры. Дальнейшее развитие исследований непредельных углеводородов принадлежат выдающемуся русскому химику А.Е.Фаворскому.

Особое значение имели открытия ученика А.Е.Фаворского, С.В.Лебедева, который в 1909г. установил, что углеводороды с сопряженной системой двойных связей способны полимеризоваться с образованием каучукоподобных продуктов.



С.В.Лебедев первый предложил способ получения дивинила из спирта в одну стадию и полимеризацию дивинила в присутствии металлического натрия.

Разработанный им катализатор для получения дивинила обладал дегидратирующими и дегидрирующими свойствами. Процесс протекал по схеме:



В 1931г. по методу С.В.Лебедева была получена первая партия каучука в 260 кг, а в 1932 г. в Ярославле был пущен в эксплуатацию первый завод СК. Получаемый на заводах этим способом каучук получил товарное название СКБ.



Различают каучуки общего назначения, т.е. пригодные для изготовления основной массы шинной и резиновой продукции, и каучуки специального назначения, предназначенные для изготовления резиновых изделий, выдерживающих глубокое охлаждение (морозостойких), сильный нагрев (теплостойких), действие щелочей и кислот, стойких против действия растворителей и масел, азота и кислорода, обладающих огнестойкостью и высокой газонепроницаемостью.

К каучукам общего назначения относятся: натрий-бутадиеновый (СКВ); бутадиен-стирольный (СКС); бутадиен-метил-стирольный (СКМС); стереорегулярный полибутадиеновый (СКД); стереорегулярный полиизопреновый (СКИ); этилен-пропиленовый (СКЭП).

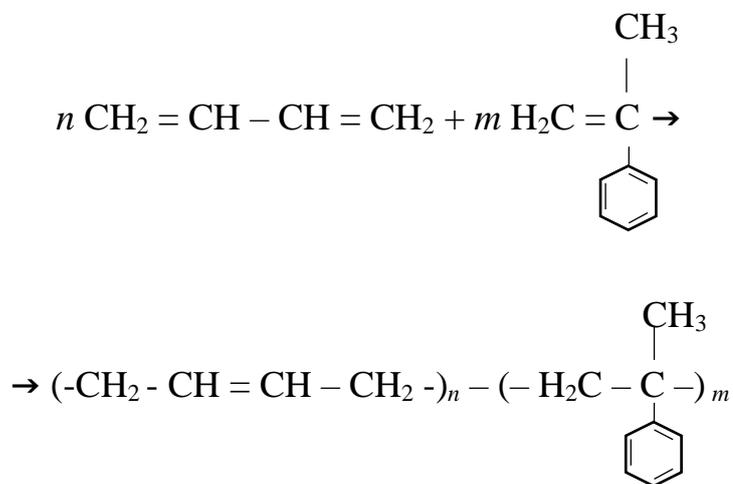
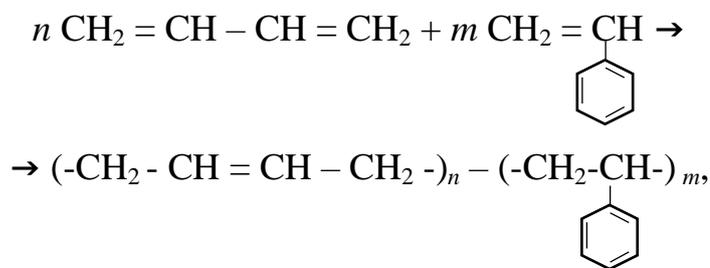
К каучукам специального назначения относятся: бутадиен-нитрильный (СКН); изобутиленовый (П), бутилкаучук (БК); хлоропреновый (наирит); сульфидный (тиокол); уретановый (СКУ); силоксановый (СКТ).

По технологии производства синтетические каучуки разделяются на получаемые в эмульсиях, растворах, массе, под действием щелочных металлов и других катализаторов, каучуки наполненные и ненаполненные, каучуки высоко- и низкотемпературной полимеризации и др.

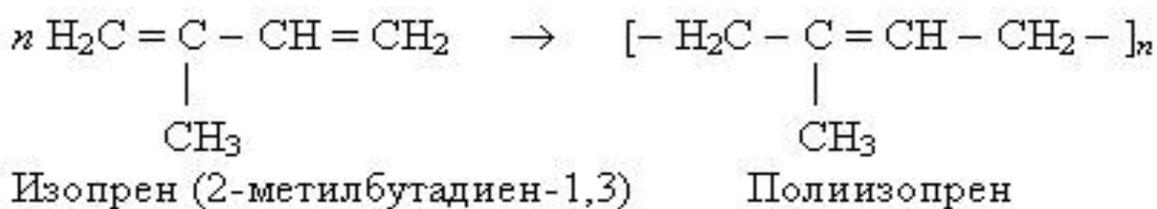
По составу исходных продуктов синтетические каучуки классифицируются в зависимости от мономеров, например бутадиен-стирольный, бутадиен-метилстирольный.

Каучуки общего назначения.

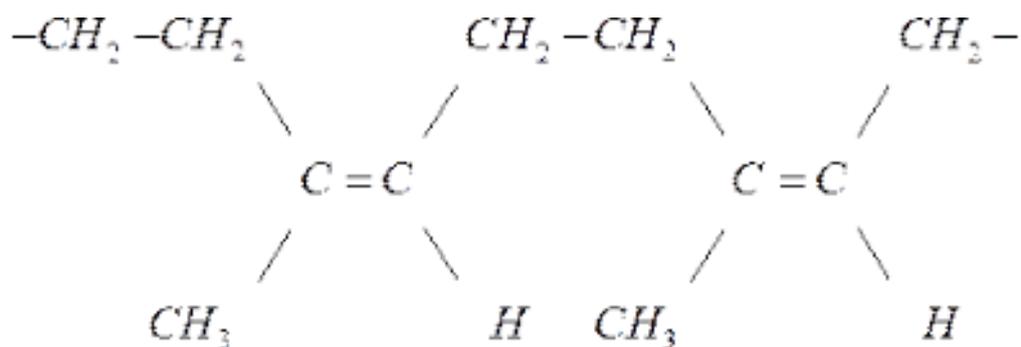
Бутадиен-стирольный (СКС) и бутадиен-метилстирольный (СКМС) каучуки получают в результате совместной полимеризации бутадиена со стиролом или α -метилстиролом в эмульсии. При реакции бутадиена со стиролом или α -метилстиролом образуется макромолекула сополимера:



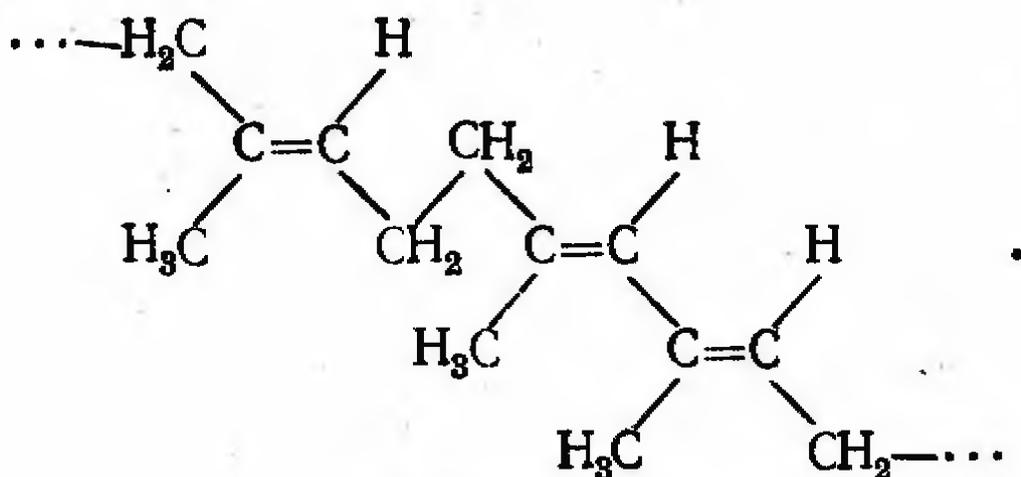
К каучукам общего назначения относятся также и стереорегулярные синтетические каучуки — изопреновые и бутадиеновые. Синтез их осуществляется полимеризацией на комплексных катализаторах. Получающиеся полимеры по своим свойствам не только приближаются к натуральному каучуку, но и превосходят его. Реакция полимеризации изопрена (2-метилбутадиена-1,3) экзотермична, ее можно представить следующим общим уравнением:



В качестве комплексных катализаторов применяют триизобутилалюминий и тетрахлорид титана. Соотношение компонентов комплексного катализатора влияет на образование звеньев полимера изопрена, а следовательно, и на свойства каучука. Возможно образование пространственных цис- и транс-изомеров:



1,4-цис-полиизопрен



1,4-транс-полиизопрен

Наибольшее содержание цис-1,4 звеньев достигается при соотношении триизобутилалюминий : тетрахлорид титана, близком к 1. В этом случае 1,4-цис-изопреновый каучук (СКИ-3) не отличается по микроструктуре от натурального, состоящего из звеньев 1,4-цис-изопрена.

Кроме того, большое влияние на строение и свойства каучука оказывают чистота исходных компонентов каталитического комплекса, изопрена, растворителя, а также температура полимеризации. Наличие незначительных примесей в тетрахлориде титана, таких, как HCl , $TiOCl_2$, CCl_4 , $SiCl_4$, $VOCl_3$ отрицательно влияют на молекулярную массу каучука, снижают содержание в полимере 1,4-цис-звеньев. Примеси в триизобутилалюминии замедляют процесс полимеризации. Такое же влияние оказывают примеси воды, кислорода, непредельных соединений, циклопентадиена, ацетиленовых углеводородов, карбонильных, азот- и серосодержащих соединений. В

качестве растворителей для полимеризации изопрена применяют парафины нормального и изостроения. Наибольшее применение находит изопентан.

Температура полимеризации влияет на скорость процесса и на образование высококипящих олигомеров, которые придают полиизопрену неприятный запах. Минимальное количество высококипящих олигомеров образуется при температуре 20°C, но при этом скорость реакции резко снижается. Поэтому полимеризацию проводят при 25-40°C.

Производство **изопренового каучука** состоит из следующих стадий: приготовления катализаторного комплекса, раствора изопрена в изопентане, полимеризации, разложения катализаторного комплекса, отмывки полимеризата, выделения полимера, обезвоживания и сушки каучука.

Технологическая схема процесса получения полиизопренового каучука представлена на рис.17.

В отделение полимеризации подают предварительно подготовленные раствор изопрена в изопентане (шихту) и катализаторный комплекс. Содержание изопрена в шихте составляет 12-15%. Подготовленная шихта из аппарата 1 и катализаторный комплекс дозировочными насосами 2 подаются в полимеризаторы 3. Процесс осуществляется непрерывно в батарее последовательно соединенных полимеризаторов. Батарея состоит из 4-6 аппаратов, представляющих собой автоклавы емкостью 16 м³, снабженные спиралевидной мешалкой и рубашкой.

Полимеризацию проводят при 25-40°C и 0,5 МПа; при этих условиях конверсия мономера составляет 85-90%.

В первых двух полимеризаторах поддерживают температуру 25-30°C, в последних – 35-40°C. Реакционная масса самотеком перетекает из одного аппарата в другой за счет перепада давления. Тепло реакции отводится за счет подачи в рубашку рассола с температурой -15°C.

Процесс полимеризации проводят с таким расчетом, чтобы содержание полимера в растворе не превышало 15-16%. Это вызвано тем, что увеличение

содержания полимера в растворе резко повышает вязкость реакционной массы, что затрудняет отвод тепла.

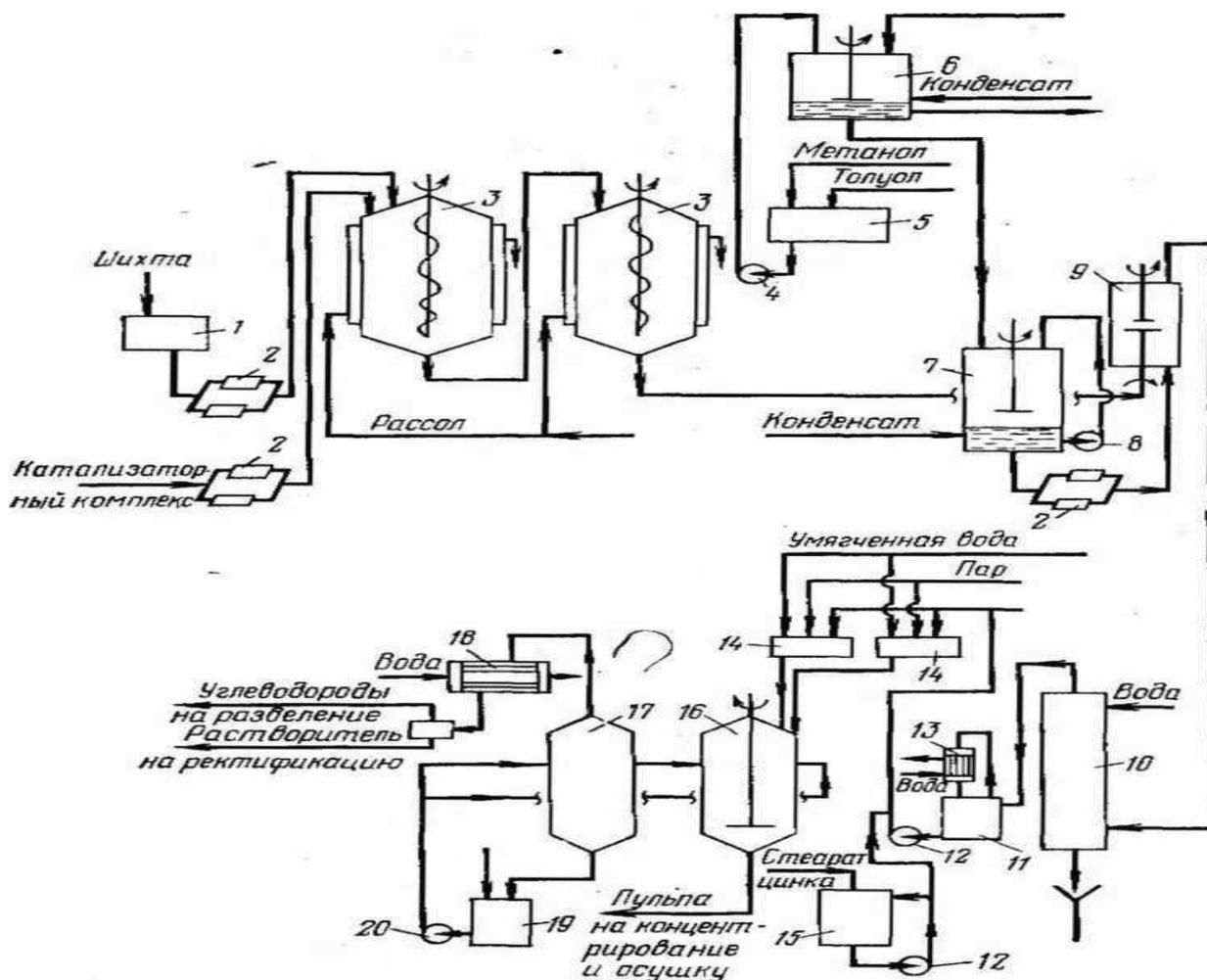


Рис.17. Технологическая схема процесса получения полиизопренового каучука:

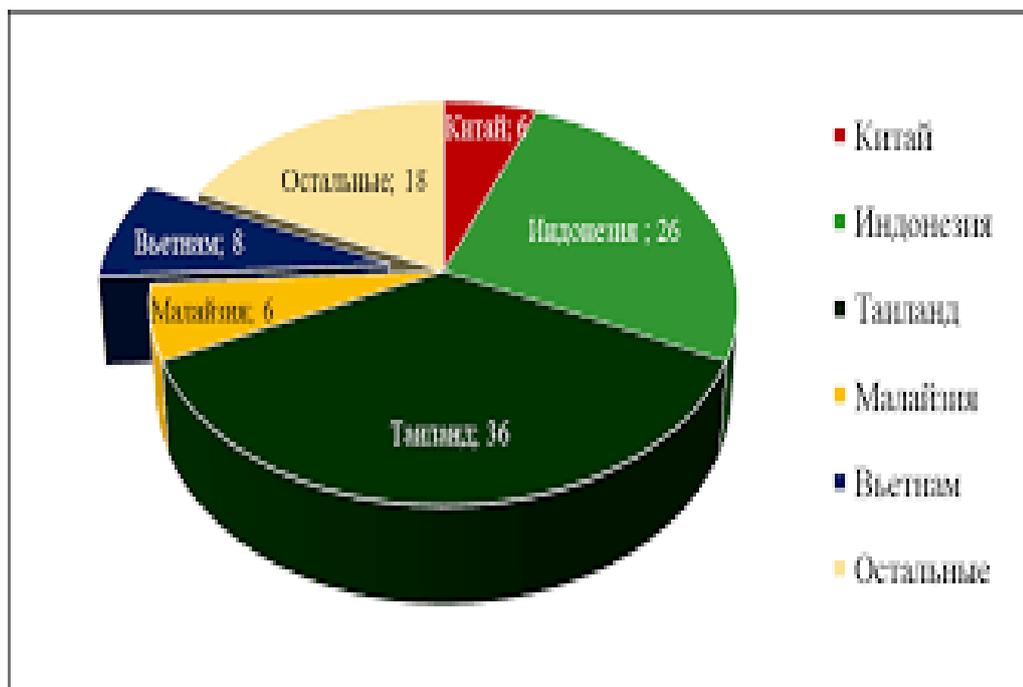
1-ёмкость для шихты; 2,4,8,12,20-насосы; 3-полимеризатор; 5-емкость для метанол-толуольной смеси; 6,7-аппараты для приготовления раствора стабилизатора; 9-смеситель; 10-колонна для отмывки; 11-усреднительная емкость; 13,18-конденсаторы-холодильники; 14-крошкообразователь; 15-емкость для стеарата цинка; 16-дегазатор; 17-отгонная колонна; 19-емкость для сбора крошки каучука.

Для прекращения полимеризации к раствору полимера добавляют стоппер – метанол-толуольную смесь, которую готовят в аппарате 5, а также стабилизаторы – антиоксиданты (обычно неозон Д – фенилнафтиламин). В аппаратах 6 и 7 готовят растворы прерывателя и стабилизаторов при

перемешивании и подогреве до 40°C. Готовится 10%-ный раствор стабилизаторов в метанол-толуольной смеси, который сливается в аппарат 7. Необходимое количество метанол-толуольной смеси и раствора стабилизаторов дозировочным (насосом 2) подают на смешение с полимеризатом в аппарат 9, где одновременно происходит разрушение катализаторного комплекса и стабилизация полимера. Отмывка полимеризата от катализатора проводится в колонне 10, орошаемой водой. Отмытый полимеризат поступает в усреднитель 11 и затем в крошкообразователи 14. Для получения крошки каучука в аппарат 14 подают острый пар и умягченную воду. Крошка вместе с водяным паром поступает в дегазатор 16, где происходит отгонка незаполимеризовавшегося изопрена и растворителя. Эффективность дегазации определяется количеством растворителя в полимеризате. Содержание его в каучуке не должно превышать 0,5%. Дегазатор секционирован по высоте тарелками, обеспечивающими эффективный контакт паров и пульпы каучука. Дегазацию проводят при 90–95°C и 0,15 МПа.

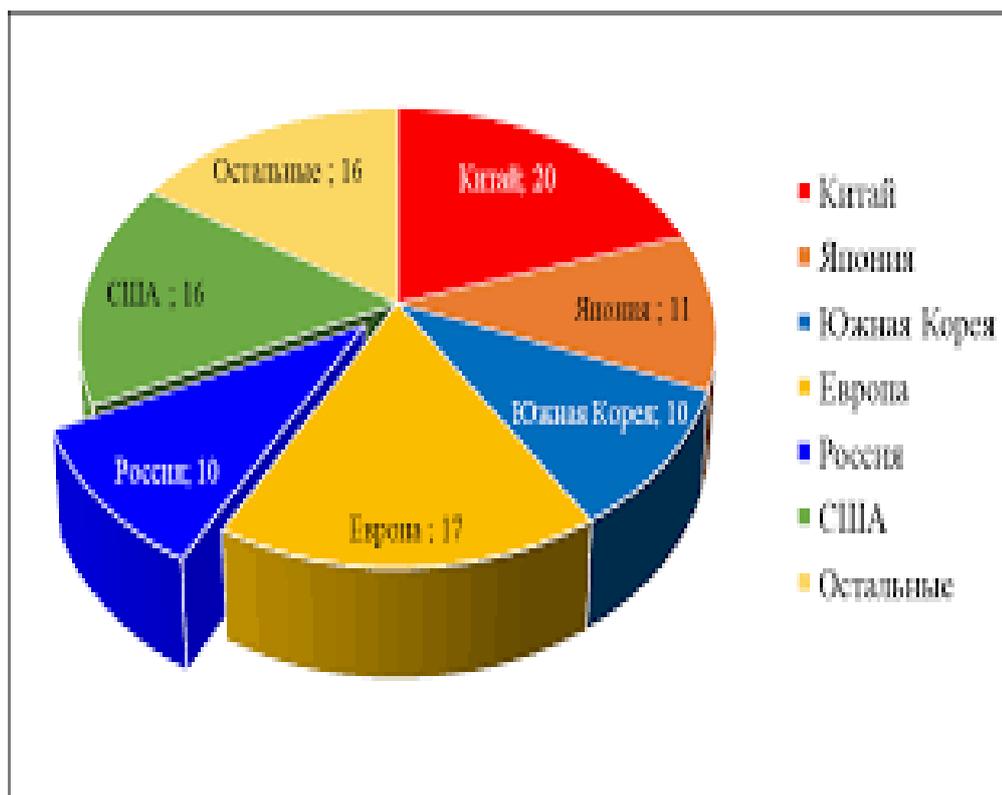
Из верхней части дегазатора пары углеводородов и воды поступают в отгонную колонну 17, где происходит отделение паров углеводородов от капель жидкости и крошки каучука. Вода с крошкой (собираются в емкости 19) и насосом 20 вместе с умягченной водой подается в верхнюю часть дегазатора. Из нижней части дегазатора отводится водная дисперсия каучука (пульпа), содержащая около 2% полимера. Для предотвращения слипания крошки каучука в дегазатор вводят вязкую суспензию стеарата цинка, которая готовится в аппарате 15. Пульпа далее поступает на концентрирование, вакуум-фильтр, дробилку, сушилку.

В настоящее время большая часть площади плантаций каучука располагается в Юго-Восточной Азии и в некоторых районах тропической Африки. Поэтому крупнейшими странами по производству НК являются Таиланд, Индонезия, Вьетнам, Китай и Малайзия.



Ведущие страны – производители НК (2016 г.)

Согласно «The ERTMA Statistic Report 2017» ведущими странами – производителями СК являются Китай, США, Япония, Россия, Южная Корея и Европа (28 стран).



Ведущие страны – производители СК (2016г.)

Натуральные и синтетические каучуки востребованы, что связано с увеличением потребления изделий на их основе.

Каучуки типа СКИ-3

по своей структуре аналогичны натуральному и обладают хорошими технологическими свойствами. В отличие от натурального каучука они не требуют предварительной пластикации, легко смешиваются с ингредиентами.



Изопреновые каучуки применяются для изготовления практически всех резиновых изделий: шин, транспортерных лент, резиновой обуви и других изделий.

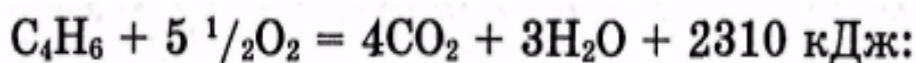


КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

И ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Какова общая формула диеновых углеводородов?
2. Какие виды изомерии характерны для диеновых углеводородов?
3. Напишите возможные формулы изомеров для углеводорода C_5H_8 . Назовите их по международной номенклатуре.
4. Какие вещества могут образоваться при постепенном взаимодействии с бромом: а) дивинила; б) изопрена; в) 1,3-пентадиена?

5. Какие вещества могут образоваться при постепенной гидрогенизации дивинила и изопрена в присутствии катализатора?
6. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно получить бутадиен из метана.
7. Как можно получить изопрен из метана? Напишите уравнения химических реакций.
8. Соберите масштабные модели молекул 1,3-бутадиена и 2-метил-1,3-бутадиена. Напишите их структурные формулы. Соберите также шаростержневые модели этих молекул. Какой вид изомерии характерен для диеновых углеводородов?
9. Тепловой эффект реакции горения бутадиена 2310кДж

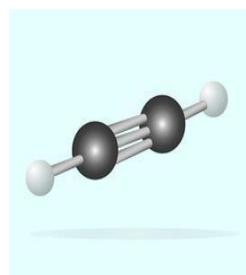


1. Какое количество теплоты выделится при сжигании бутадиена? а) 800 см³; б) 0,4 моль; в) 108 г? 2. Сколько следует сжечь бутадиена по объему и по массе, чтобы выделилось 462 кДж теплоты?
10. Дивинил по способу С.В.Лебедева получают, пропуская пары этилового спирта над катализатором при 400°С. Процесс сопровождается одновременным дегидрированием и дегидратацией спирта. Вычислите объем (м³) этилового спирта, если в процессе получено 1000 т дивинила.

Глава IV. АЦЕТИЛЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (АЛКИНЫ)

IV.1. Ацетилен и его гомологи

Ацетиленовыми углеводородами (алкинами) называют такие соединения углерода с водородом, в молекулах которых имеются атомы, затрачивающие на соединение с соседним атомом углерода три валентности, т.е. образующие тройную связь.

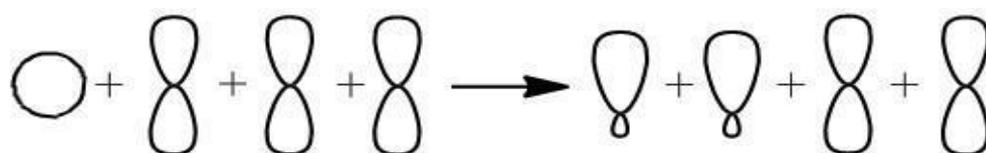


Acetylene
 C_2H_2

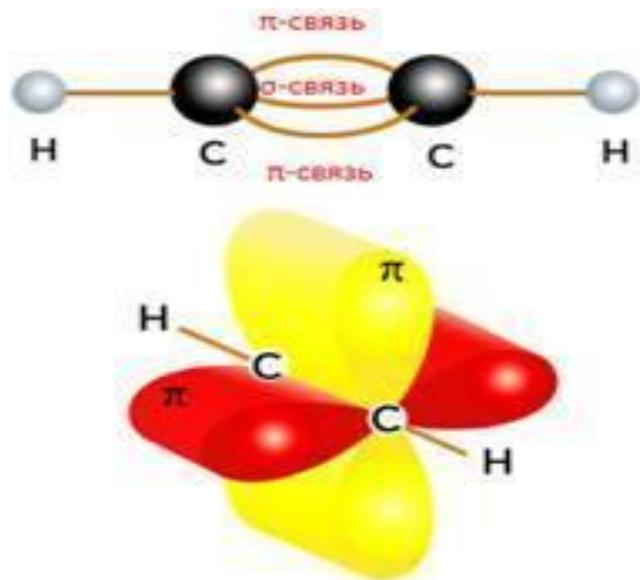
Ацетиленовые углеводороды образуют гомологический ряд с общей формулой C_nH_{2n-2} . Родоначальником этого ряда является ацетилен $CH \equiv CH$.

Строение алкинов.

В молекуле ацетилена присутствуют химические связи $C-H$ и $C \equiv C$. Связь $C-H$ ковалентная слабополярная одинарная σ -связь. Связь $C \equiv C$ – тройная, ковалентная неполярная, одна из связей σ , еще две: π -связи. Атомы углерода при тройной связи образуют по две σ -связи и две π -связи. Следовательно, гибридизация атомов углерода при тройной связи в молекулах алкинов – sp :



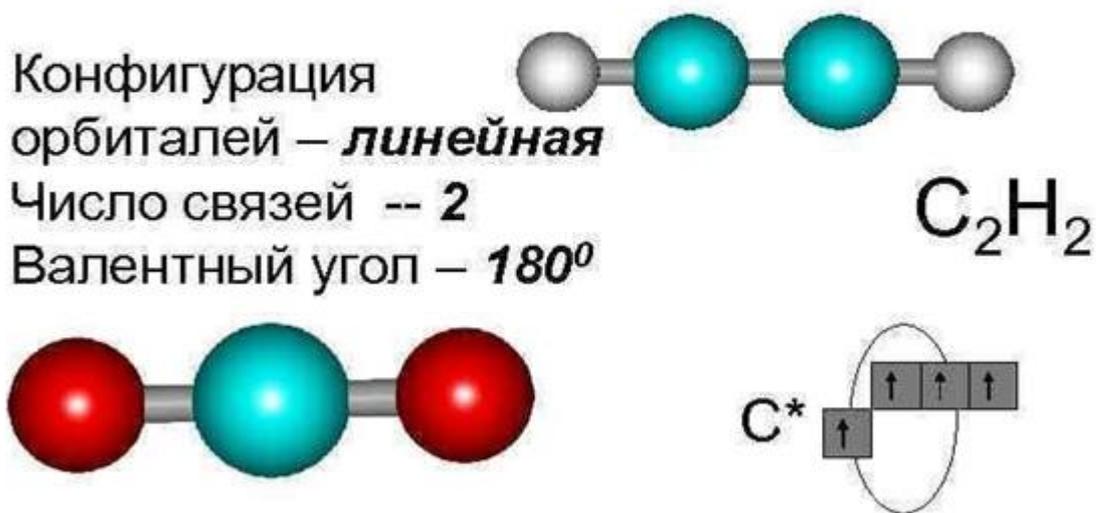
При образовании σ -связи между атомами углерода происходит перекрывание sp -гибридных орбиталей атомов углерода, а при образовании π -связи между атомами углерода происходит перекрывание негибридных орбиталей атомов углерода:



Две sp -гибридные орбитали атома углерода взаимно отталкиваются и располагаются в пространстве так, чтобы угол между орбиталями был **максимально возможным**. Поэтому две гибридные орбитали атомов

углерода при тройной связи в алкинах направлены в пространстве под углом 180° друг к другу:

SP-ГИБРИДИЗАЦИЯ



Гомологический ряд, номенклатура и изомерия.

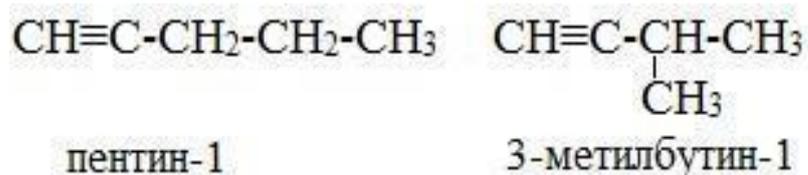
Все алкины имеют общие или похожие физические и химические свойства. Схожие по строению алкины, которые отличаются на одну или несколько групп – CH_2 , образуют **гомологический ряд**. Простейший представитель углеводородов с тройной связью — ацетилен $HC\equiv CH$. Ацетиленовые углеводороды по систематической номенклатуре называют, пользуясь теми же правилами, что и в случае предельных углеводородов, но суффикс *-ан* заменяют суффиксом *-ин*. Главную цепь выбирают так, чтобы в нее попала тройная связь, и нумеруют с того конца, к которому ближе тройная связь.

Простейшие ацетиленовые углеводороды часто называют как алкилзамещенные ацетилена, т.е. по рациональной номенклатуре

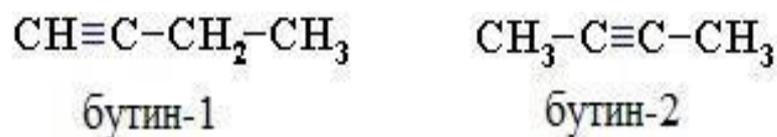
$\text{HC}\equiv\text{CH}$	этин, ацетилен
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	пропин, метилацетилен
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	1-бутин, этилацетилен
$\overset{1}{\text{CH}_3}-\overset{2}{\text{C}}\equiv\overset{3}{\text{C}}-\overset{4}{\text{CH}_3}$	2-бутин, диметилацетилен
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	1-пентин, пропилацетилен
$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	2-пентин, метилэтилацетилен
$\overset{1}{\text{HC}}\equiv\overset{2}{\text{C}}-\overset{3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}}-\overset{4}{\text{CH}_3}$	3-метил-1-бутин, изопропилацетилен

Для алкинов характерна **структурная изомерия**. Первые два члена гомологического ряда – этин и пропин – изомеров не имеют.

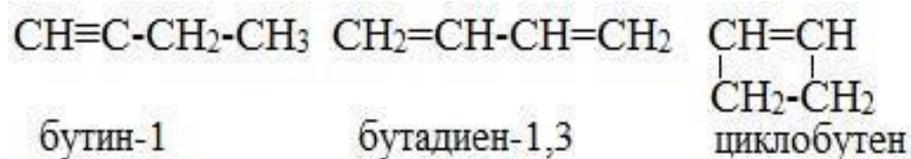
1. Изомерия углеродного скелета (начиная с C_5H_8):



2. Изомерия положения тройной связи (начиная с C_4H_6):



3. Межклассовая изомерия с алкадиенами и циклоалкенами, начиная с C_4H_6 :



Пространственная изомерия относительно тройной связи в алкинах не проявляется, т.к. заместители могут располагаться только одним способом – вдоль линии связи.

Изомеры C_4H_8 различаются только положением тройной связи, но не строением углеродного скелета. Структурная изомерия, обусловленная строением углеродного скелета, начинается с пятого члена ряда.

Эта особенность в строении, связанная с тем, что ацетиленовая группировка только двухвалентна, обуславливает меньшее число изомеров в гомологическом ряду ацетиленовых углеводородов по сравнению с этиленовыми. По числу изомеров ацетиленовые углеводороды занимают среднее положение между предельными и олефинами (табл.15).

Таблица 15.

Число структурных изомеров в предельных и непредельных углеводородах

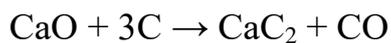
Число атомов углерода в молекуле	Число структурных изомеров			Число атомов углерода в молекуле	Число структурных изомеров		
	парафины	олефин	ацетилены		парафины	олефин	ацетилены
1	1	—	—	5	3	5	3
2	1	1	I	6	5	13	7
3	1	1	1	7	9	27	14
4	2	3	2	8	18	66	32

Способы получения.

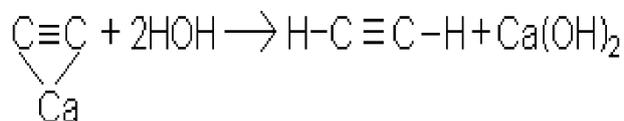
Ацетиленовые углеводороды получают либо алкилированием ацетилена, либо отщеплением галогеноводородов (или галогенов) от полигалогенопроизводных.

1. Простой и широко распространенный способ получения ацетилена – получение его из карбида кальция CaC_2 . Карбид кальция получают в

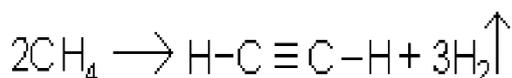
промышленном масштабе нагреванием угля в электрических печах с негашеной известью при температуре около 2500°C по реакции:



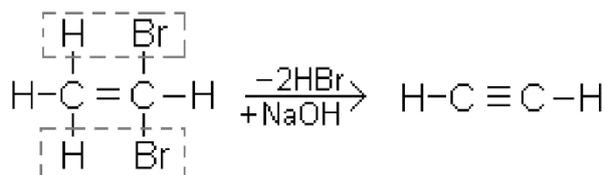
Если на карбид кальция подействовать водой, то он бурно разлагается с выделением газа – ацетилена:



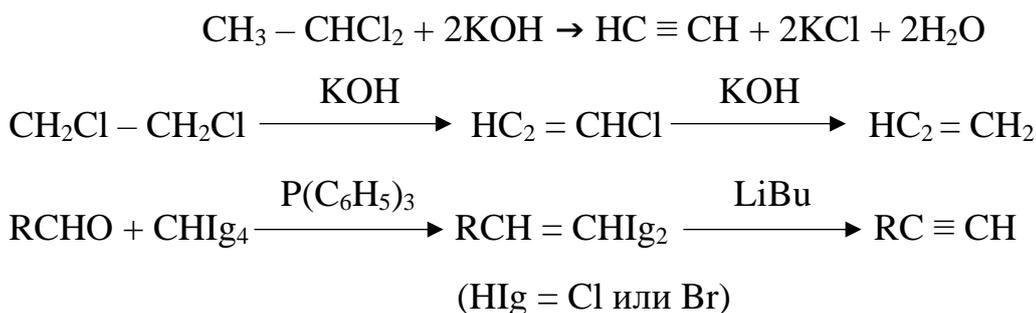
2. Более новый производственный метод получения ацетилена – пиролиз углеводородов, в частности, метана, который при 1400°C дает смесь ацетилена с водородом:



3. Общий способ получения углеводородов ацетиленового ряда – синтез их из дигалогенопроизводных путем отщепления элементов галогеноводорода спиртовым раствором щелочи:



4. Ацетиленовые углеводороды образуются при действии спиртовой щелочи, порошкообразного КОН, амида натрия или бутил-лития на геминальные и вицинальные дигалогенопроизводные предельных углеводородов или на галогенопроизводные олефинов, содержащие галоген у атома углерода с двойной связью:



5. Получение из метана.

Метан является одним из наиболее доступных и дешевых видов сырья для органического синтеза. Полученные из него вещества отличаются доступной ценой. Получение ацетилена из метана (электрокрекинг) происходит при температуре около 1600°C . Между двух электродов пропускают поток метана, который разлагается на ацетилен и водород. Главная задача – быстро охладить взрывоопасный газ и наполнить им баллоны белого цвета. В них ацетилен поступает на строительные площадки и в цеха промышленных предприятий. Здесь его используют вместе с кислородом: смешивание этих газов позволяет получить пламя с высокой температурой, применяемое для сварки и резки металлов.

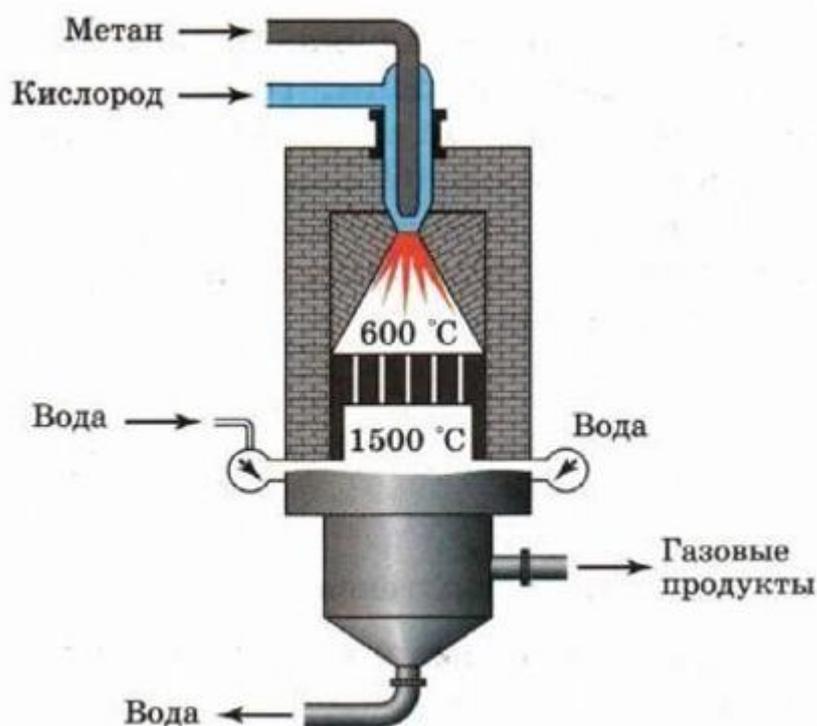


Рис.18. Схема получения ацетилена окислительным пиролизом метана.

Физические свойства

Алкины имеют специфический запах. Положение тройной связи в цепи еще больше влияет на температуру кипения. Так, например, 1-бутин кипит

при 8,5°C, а 2-бутин – при 27°C, тогда как оба бутана и все бутилены при обычных условиях – вещества газообразные.

При обычных условиях алкины C_2H_2 — C_4H_6 – газы, C_5H_8 – $C_{16}H_{30}$ – жидкости, с $C_{17}H_{32}$ – твердые вещества. Температуры кипения и плавления алкинов выше, чем у соответствующих алкенов.

Они хорошо растворяются в органических неполярных растворителях. *Ацетилен* (C_2H_2) – бесцветный газ, в чистом виде почти без запаха, технический ацетилен обладает неприятным запахом, легче воздуха, мало растворим в воде. *Ацетилен взрывоопасен!*

Основные закономерности в изменении температур кипения и плавления в гомологическом ряду ацетиленовых углеводородов (табл.16) сходны с закономерностями в ряду этиленовых углеводородов.

Таблица 16.

Основные закономерности в изменении температур кипения и плавления в гомологическом ряду ацетиленовых углеводородов

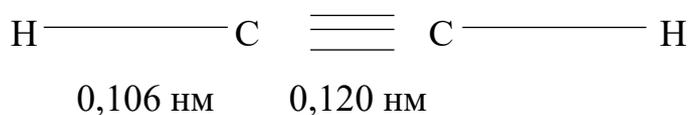
Углеводород	Т. пл., °C	Т. кип., °C	Плотность d_4^{20}	Показатель преломления n_D^{20}
Ацетилен $H-C\equiv C-H$	-81,8	-83,6	0,565'	–
Метилацетилен, пропин $CH_3-C\equiv C-H$	-102,7	-23,3	0,670'	1,3747'
1-Бутин $CH_3-CH_2-C\equiv C-H$	-122,5	8,5	0,678 ²	1,3962''
2-Бутин $CH_3-C\equiv C-CH_3$	-32,3	27,0	0,691	1,3921
1-Пентин $H-C\equiv C-CH_2-CH_2-CH_3$	-98,0	39,7	0,691	1,3852
2-Пентин $CH_3-C\equiv C-CH_2-CH_3$	-	56,1	0,710	1,4039
3-метил-1-бутин $H-C\equiv C-CH-(CH_3)-CH_3$	-101,0	28,0	0,665	1,3723
1-Гексин $H-C\equiv C-(CH_2)_3-CH_3$	-132,0	71,4	0,716	1,3984
1-Гептин $H-C\equiv C-(CH_2)_4-CH_3$	-80,9	99,8	0,7,33	1,4084

Ацетиленовые углеводороды имеют в инфракрасном спектре характерные полосы поглощения валентных колебаний тройной связи при 4,75-4,2 мкм (2100 – 2300 см⁻¹).

УФ-излучение алкины, как и алкены, поглощают в области ниже 200нм. В спектрах ЯМР протоны группировки С≡С—Н дают сигнал в более сильном поле, чем протоны у двойной связи.

Химические свойства.

При рассмотрении химических свойств ацетиленовых углеводородов следует учитывать особенности тройной связи: по сравнению с алкенами алкины несколько менее активны в реакциях электрофильного присоединения и более активны в реакциях с нуклеофилами (амины, алкоголяты, меркаптиды)². Эти особенности ацетиленовой группировки объясняются ее строением. Оба углеродных атома в ацетилене находятся в sp-гибридном состоянии. Между тем чем больше доля s'-орбитали в гибридном состоянии, тем ближе электроны находятся к ядру и, следовательно, тем труднее эти электроны вовлекаются в химические превращения с участием электрофилов. С другой стороны, ядра углерода в ацетилене гораздо более доступны. Для нуклеофильных реагентов благодаря его линейному строению:



Этими особенностями строения и объясняется то, что промежуточный карбениевый ион, образующийся из этилена, примерно на 40 кДж/моль лабильнее катиона, образующегося из ацетилена. Большое влияние на соотношение скоростей реакций этиленов и ацетиленов оказывает природа растворителей.

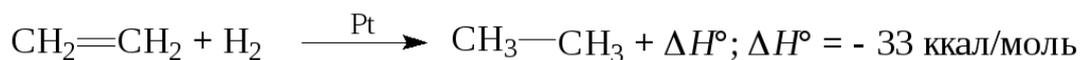
Этот же фактор обуславливает и значительную СН – кислотность концевой ацетиленовой группировки. Как следует из приведенных экспериментальных данных, ацетилен на 18 порядков более сильная кислота,

чем этилен, и только на 6 порядков слабее, чем вода.

Кислота	CH ₃ COOH	H ₂ O	C ₂ H ₅ OH	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆
K _a	2 · 10 ⁻⁵	10 ⁻¹⁶	10 ⁻¹⁸	10 ⁻²²	10 ⁻⁴⁰	10 ⁻⁴⁰

Причиной кислотных свойств ацетилена является сильная поляризация связи С — Н благодаря тому, что в sp-гибридной форме углеродный атом значительно сильнее удерживает электроны, чем в sp²- и sp³-гибридных формах. Следовательно, электронная пара С — Н-связи в молекуле ацетилена ближе к ядру углерода, чем в случае этилена, и атом водорода более положительно поляризован.

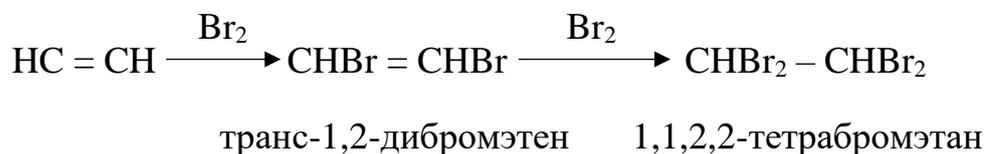
Гидрирование. Водород присоединяется по месту тройной связи, в присутствии тех же катализаторов, что и по месту двойной связи:



Реакция эта идет медленнее, чем у аналогично построенных олефинов. Однако в смеси олефина и ацетилена в первую очередь гидрируется ацетилен, так как ацетилены легче адсорбируются на поверхности катализатора и не допускают на нее молекулы этилена. Это обстоятельство позволяет проводить селективное гидрирование ацетиленов в олефины в присутствии палладия, а затем при необходимости олефины гидрируются до парафинов.

При гидрировании ацетиленов в зависимости от условий проведения реакции могут быть получены цис- и транс-алкены. Гидрирование на палладии, слегка отравленном соединениями свинца или другими реагентами, приводит к образованию циклоалкенов. Гидрирование действием металлического лития в аммиаке или аминах дает транс-алкены.

Галогенирование. Присоединение галогенов (хлора, брома, иода) к ацетиленам по электрофильному механизму также идет с меньшей скоростью, чем к олефинам. Образующиеся при этом транс-дигалогеналкены легко выделяются, так как дальнейшее присоединение галогена (кроме хлора) идет с большим трудом. В случае хлора реакцию ведут в растворителе.



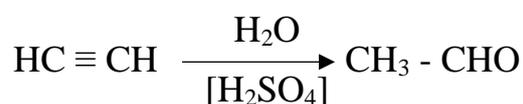
Реакция ацетилена с хлором протекает со взрывом при действии света. Ацетилен горит в атмосфере хлора.

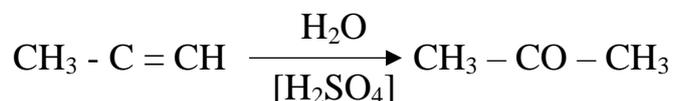
Гидрогалогенирование. Галогеноводороды присоединяются к ацетиленам по электрофильному механизму непосредственно или в присутствии катализатора. При этом обычно получают смеси этиленовых моногалогенозамещенных и предельных дигалогенозамещенных производных углеводородов:



Реакции присоединения галогенов и галогеноводородов к ацетиленам могут проходить по радикальному механизму. При электрофильном присоединении соблюдается правило Марковникова, при радикальном механизме наблюдается противоположное направление присоединения.

Гидратация. Ацетилены очень легко присоединяют воду и кислоты. Присоединение сильных кислот часто идет без катализаторов, присоединение воды ведут либо в присутствии сульфата ртути (реакция Кучерова), либо над гетерогенными катализаторами. При этом из ацетилена получается уксусный альдегид, а из других ацетиленовых углеводородов — кетоны:

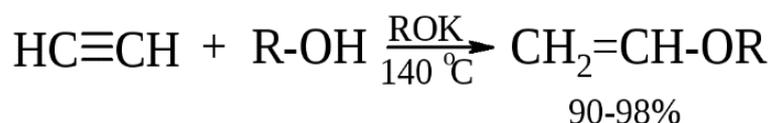




Первая реакция используется в промышленном синтезе уксусного альдегида из ацетилена. Возможный механизм реакции Кучерова:

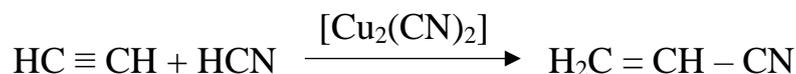


Присоединение спиртов. Спирты присоединяются к ацетиленам в присутствии алкоголятов:

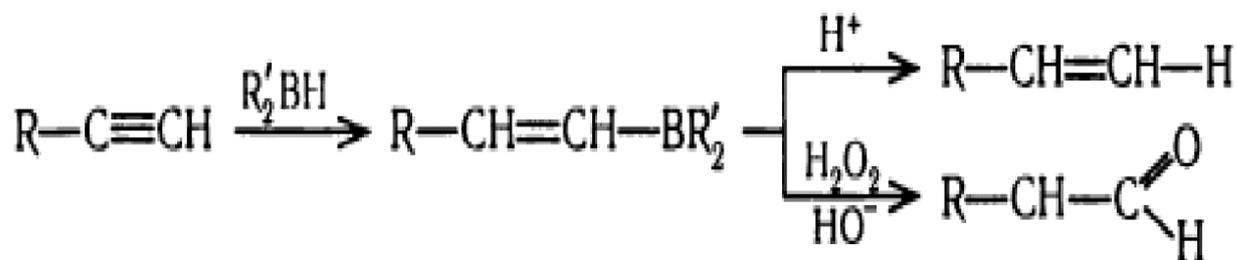


Этим способом получают виниловые эфиры, применяемые как мономеры.

Присоединение синильной кислоты. Ацетилен присоединяет синильную кислоту в присутствии солей меди с образованием очень важного мономера – акрилонитрила:

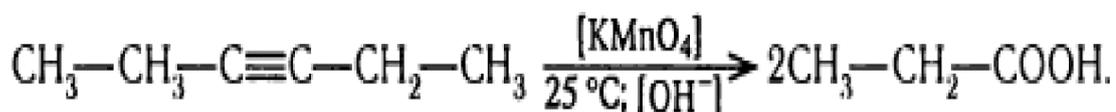


Присоединение бороводородов. Алкины присоединяют бораны с образованием насыщенных алкенборанов, которые могут быть переведены карбоновыми кислотам в цис-алкены или окислены и гидролизованы в альдегиды или кетоны. Терминальные алкины дают альдегиды, в то время как при их кислотной гидратации образуются кетоны:



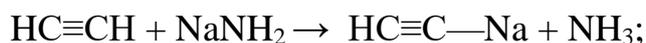
Окисление. Алкины, подобно алкенам, могут подвергаться окислению по месту тройной связи. Продуктами окисления являются соответствующие карбоновые кислоты.

Однако тройная связь более стойка к окислению, чем двойная. В качестве окислителей применяются перманганат калия, озон и др. Реакция окисления алкинов используется преимущественно для определения их строения:



При окислении гомологов ацетилена кислородом воздуха реакция направляется преимущественно на C—H связь в 3-положение к тройной связи; образуется соответствующий гидропероксид.

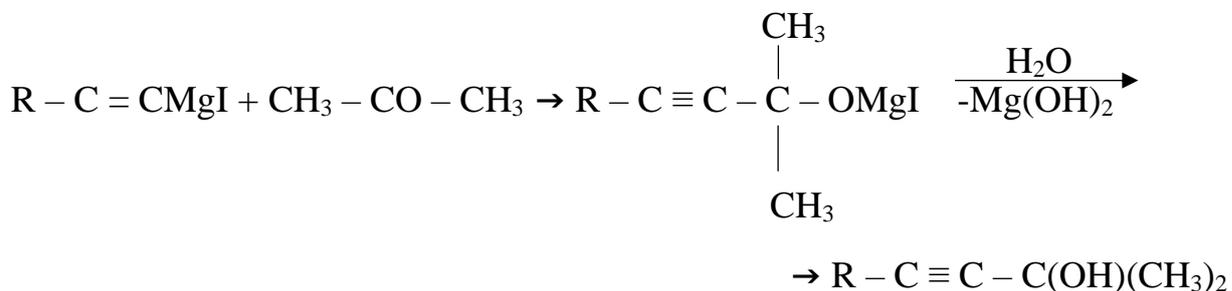
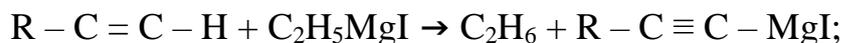
Металлирование. Реакция Фаворского. Водородные атомы ацетилена способны замещаться металлами при действии сильных оснований с образованием ацетиленидов. При этом ацетилен реагирует как более сильная кислота, чем кислота, соответствующая использованному основанию:



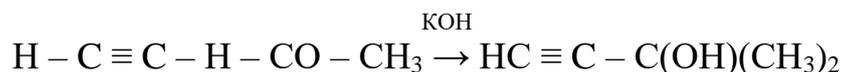
Ацетилениды тяжелых металлов (меди, серебра) обладают исключительной взрывчатостью.

Ацетилениды, подобно другим металлоорганическим соединениям, легко вступают в реакции нуклеофильного замещения или присоединения с галогенопроизводными, альдегидами, кетонами, CO₂, образуя важные кислородсодержащие соединения — спирты, кислоты. Чаще всего для этих

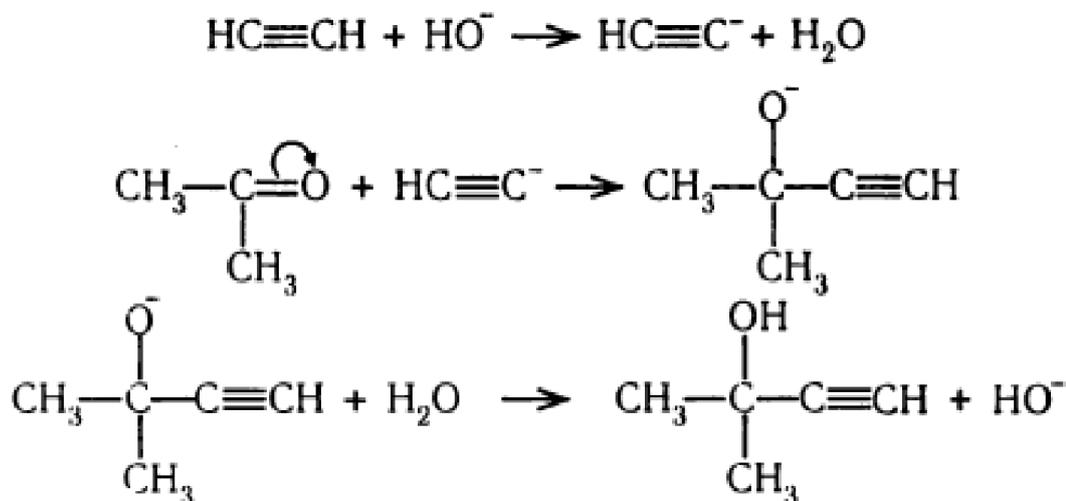
реакций в лаборатории используется ацетиленид натрия в жидком аммиаке или смешанный ацетиленид магния (комплекс Иоцича), образующийся при действии ацетилена на магнийорганические соединения с предельными радикалами:



А.Е.Фаворский предложил проводить подобные синтезы в абсолютном эфире в присутствии сухого порошкообразного КОН:



Предполагается, что в этой реакции обратимо возникает ацетиленидный анион:



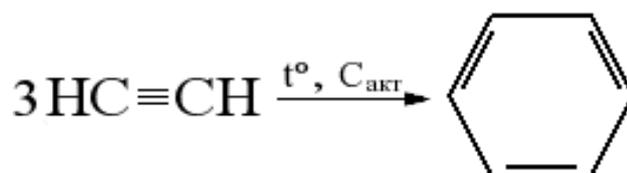
В промышленности осуществляется конденсация ацетилена с муравьиным альдегидом в присутствии ацетиленда меди, стабилизированного соединениями висмута. В результате получают

пропаргиловый спирт и бу- тиндиол (метод В. Реппе):

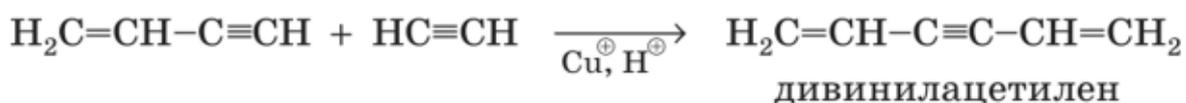


Полимеризация. Ацетиленовые углеводороды способны полимеризоваться в нескольких направлениях:

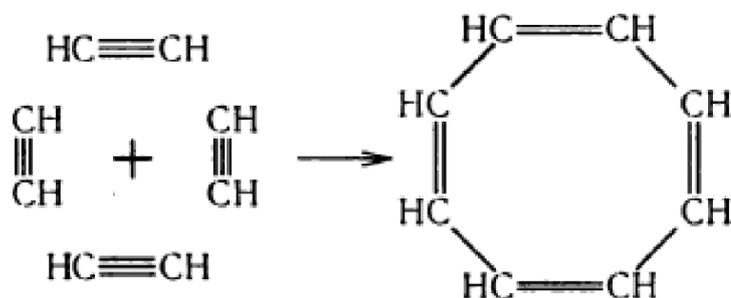
а) при нагревании в присутствии активированного угля (Н.Д.Зелинский) или лучше в присутствии $\text{Ni}(\text{CO})_2[\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2$ (В.Реппе) ацетилен образует бензол:



б) под действием комплексных солей меди происходит линейная полимеризация с образованием винил- и дивинилацетилена:



в) при действии на ацетилен комплексных соединений никеля образуются непредельные циклические и другие полимеры ацетилена:

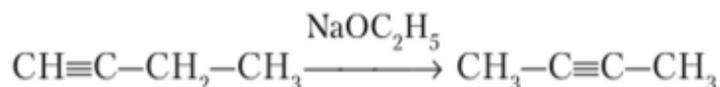


Изомеризация. Ацетиленовые углеводороды способны к изомеризации с перемещением тройной связи или превращением в диеновые углеводороды.

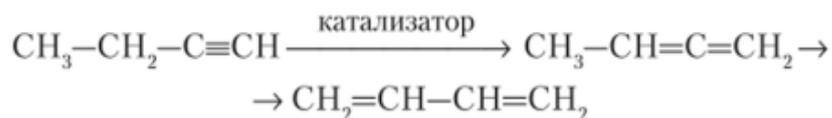
При действии щелочных металлов или очень сильных оснований, таких, как амид натрия, 3-аминопропиламид калия, тройная связь легко

перемещается из внутреннего положения в терминальное: равновесие сдвигается в сторону ацетиленидного аниона. При действии спиртовых растворов щелочей тройная связь переходит с конца молекулы в центр с образованием более термодинамически стабильного алкина (стабилизация сверхсопряжением).

Промежуточными продуктами в этих превращениях являются алленовые углеводороды (А.Е.Фаворский):



В присутствии некоторых катализаторов ацетиленовые углеводороды могут превращаться в сопряженные диеновые, опять-таки через стадию алленовых углеводородов (Я.М. Слободин):



Применение. Отдельные представители.

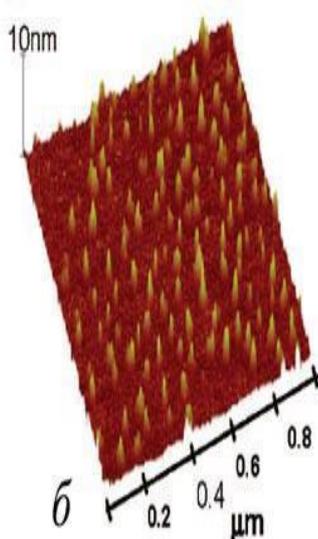
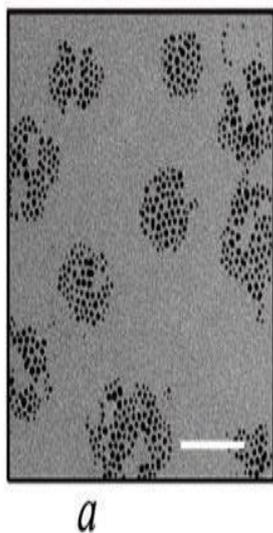
Из ацетиленовых углеводородов наиболее важное промышленное значение имеет ацетилен.

При горении **ацетилена** в кислороде развивается очень высокая температура (до 3000⁰С), поэтому он широко применяется для так называемой ацетиленовой сварки и резки металлов. В последнее десятилетие ацетилен получил большое применение в химической промышленности, преимущественно для получения пластмасс, каучука, растворителей.



Значительная часть ацетилена в промышленности перерабатывается на

винилацетилен.



Мономеры диацетилена используют в качестве шаблонов для получения различных поверхностных архитектур организованных наноструктур золота. Упорядоченные золотые наночастицы, покрытые алкилтиолом могут быть сформированы при помощи диацетиленовых пленок.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

И ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Какое состояние атома углерода называется состоянием sp -гибридизации и в чем его сущность?
2. Какие виды связи имеются в молекуле ацетилена?
3. Какие электроны принимают участие в образовании σ и π связей в молекуле ацетилена?
4. Как влияет изменение числа электронов, участвующих в образовании углерод-углеродных связей (одинарной, двойной и тройной), на изменение строения и свойств молекул этана, этилена и ацетилена? Ответ мотивируйте.
5. Чем отличается тройная связь от двойной?
6. Изобразите графически σ и π связи в молекуле ацетилена.
7. Сравните валентные углы у атома углерода в состоянии sp^3 , sp^2 и sp гибридизации. Объясните их различие.
8. Какая модель на рис.19. соответствует строению молекулы ацетилена?

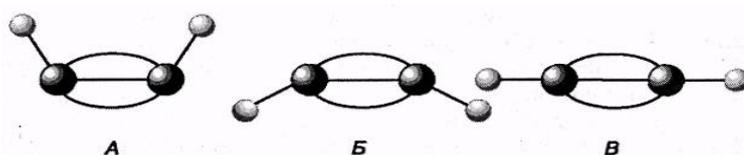
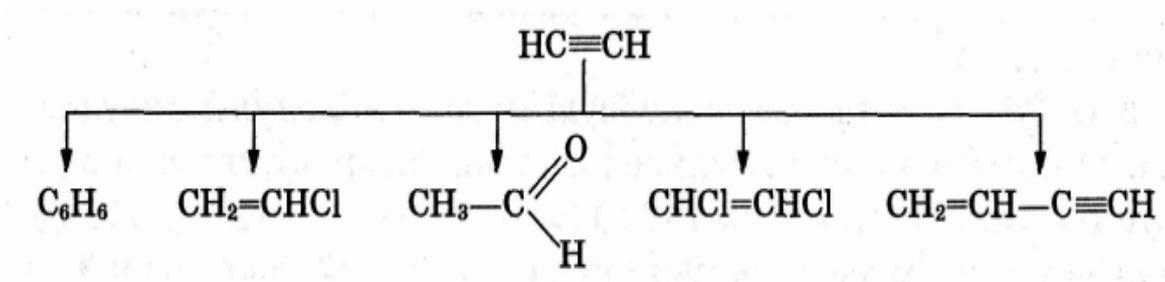


Рис. 19.

9. Как осуществить следующие превращения?



10. Молекулам каких углеводородов соответствуют валентные углы, изображенные на рис.20. и почему?

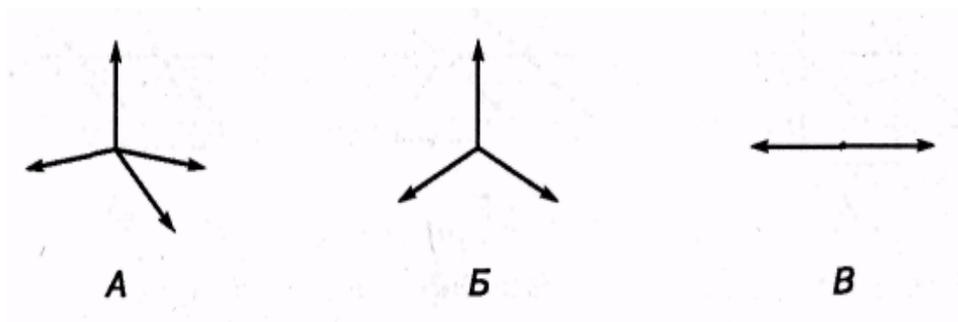


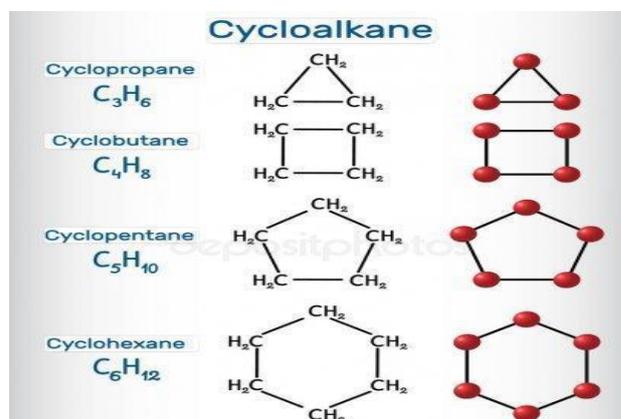
Рис.20.

Глава V. ЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

V.1. Насыщенные циклические соединения

(Циклоалканы)

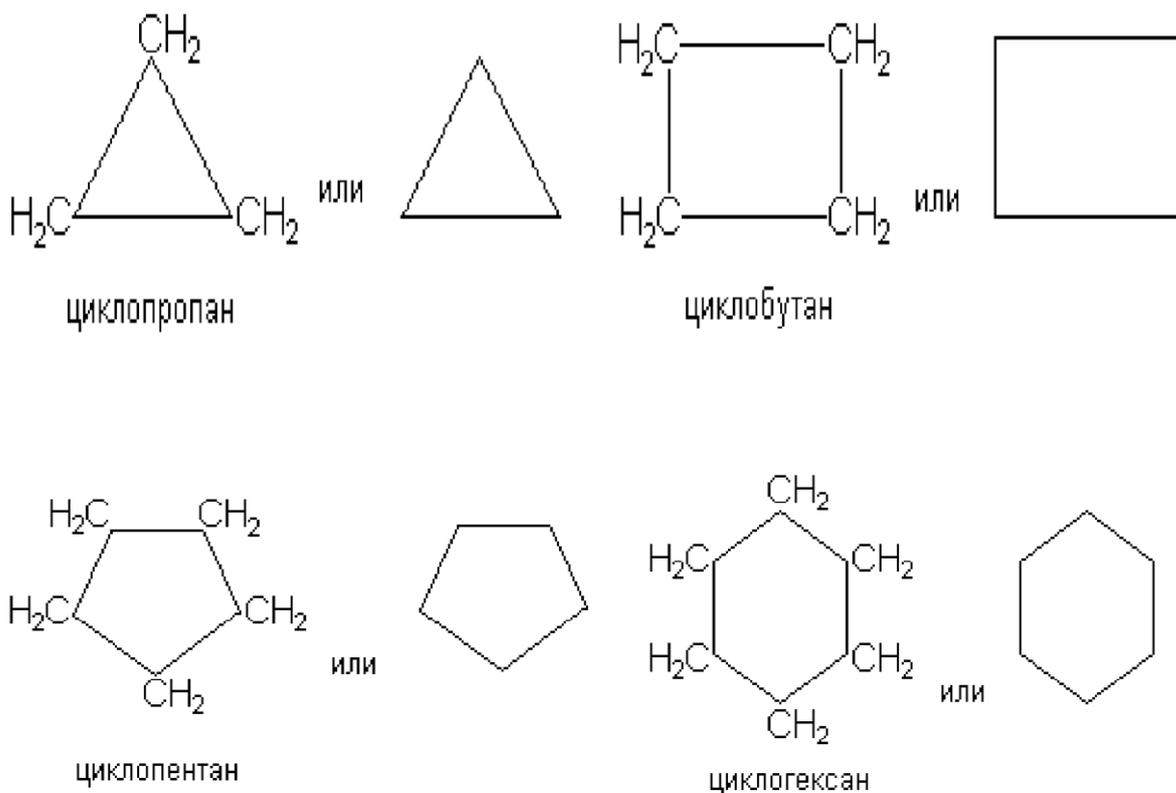
Циклическими называются соединения, имеющие замкнутые цепи (от греч. «циклос» – круг).



Строение циклоалканов.

Атомы углерода в молекулах циклоалканов находятся в состоянии sp^3 -гибридизации и образует четыре σ -связи C–C и C–H. В зависимости от размеров цикла меняются валентные углы.

Общая формула гомологического ряда циклопарафинов $(\text{CH}_2)_n$ или C_nH_{2n} . Таким образом, молекула циклопарафина содержит на два атома водорода меньше, чем парафин с тем же числом атомов углерода. Названия циклопарафинов образуются путем добавления приставки *цикло-* к названию соответствующего парафина. Часто для написания пользуются условными формулами, в которых опущены символы элементов, например:



Можно представить случай, когда sp^3 -гибридные атомы углерода на концах углеродной цепи связаны между собой σ -связью и таким образом, замыкают цепь в кольцо. Для образования кольца требуется как минимум три атома углерода.

Циклоалканы – предельные углеводороды, в которых углеродная цепочка имеет циклическое строение. Циклоалканы представляют собой циклы, состоящие из нескольких метиленовых – CH_2 – групп; эти углеводороды называются полиметиленовыми. В алициклическом ряду существенное значение имеет также поворотная изомерия. Устойчивость конформеров алициклических соединений определяют четыре фактора:

1. Напряженное, обусловленное искажением валентных углов. Этот вид напряжения был впервые рассмотрен в «Теории напряжения» А.Бейера (1885). Он считал этот фактор единственным, определяющим прочность цикла.

2. Торсионное напряжение, связанное с отклонением от наиболее выгодной «заторможенной» конформации. В плоских циклах водородные атомы или замещающие их группы должны находиться в менее выгодной «заслоненной» конформации.

3. Напряжение, связанное с отталкиванием сближенных атомов.

4. Напряжение, обусловленное изменением межатомных расстояний.

О напряжении в цикле можно судить по теплоте сгорания циклических соединений. Теплота сгорания, приходящаяся на одну группу CH_2 , наименьшая для циклогексана. Если напряжение в этом цикле принять за нуль, то, например, в трехчленном цикле оно составит 38,1 кДж на одну группу CH_2 , а в пятичленном - 5,4 кДж. В циклах $n > 6$ величина напряжения меняется в пределах 0-6 кДж. Циклопропан существует только в одной плоской конформации (три точки лежат в одной плоскости).

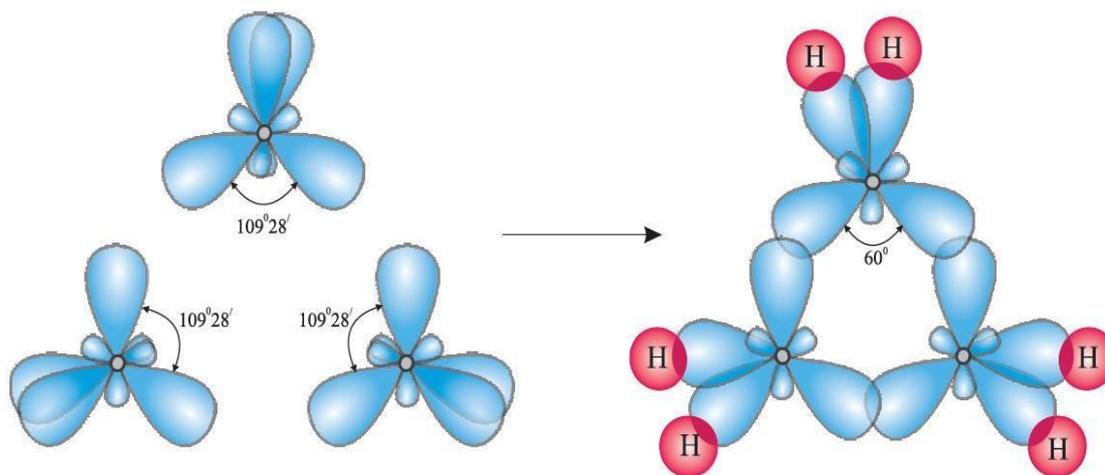


Рис.21. Схема образования связей в циклопропане

Это наиболее напряженная циклическая система. В действительности угол между связывающими орбиталями углеродных атомов около 104° . Согласно квантовохимическим представлениям, изменение угла является результатом изменения гибридизации атомов углерода. При этом меньшее

перекрытие орбиталей с избытком компенсируется уменьшением напряжения. При образовании молекулы циклопропана связи между атомами углерода образуются за счёт перекрытия гибридных орбиталей, в результате углы связей уменьшаются и становятся равными 60° (рис.21.). Гибридизация орбиталей в молекуле циклопропана ближе к sp^2 -гибридизации алкенов, чем к sp^3 -гибридизации алканов.

То же самое наблюдается при образовании других молекул циклоалканов, и углы связей отличаются от $109^\circ 28'$. Например, в молекуле циклобутана углы связей равны 90° . Ниже даны шаростержневые модели молекул циклопропана и циклобутана (рис.22.). В циклобутане и особенно в циклопентане напряжение, связанное с искажением валентных углов атомов углерода, значительно ниже. При расположении всех атомов углерода в одной плоскости искажение валентных углов составляет соответственно $(109^\circ 28' - 90^\circ) : 2 = 9^\circ 44'$ и $(109^\circ 28' - 108^\circ) : 2 = 0^\circ 44'$. Но эти кольца неплоские. Один из атомов углерода непрерывно выходит из плоскости, поэтому кольца находятся в колебательном движении. В результате уменьшается «заслоненность» атомов водорода у соседних углеродных атомов и снижается напряжение.

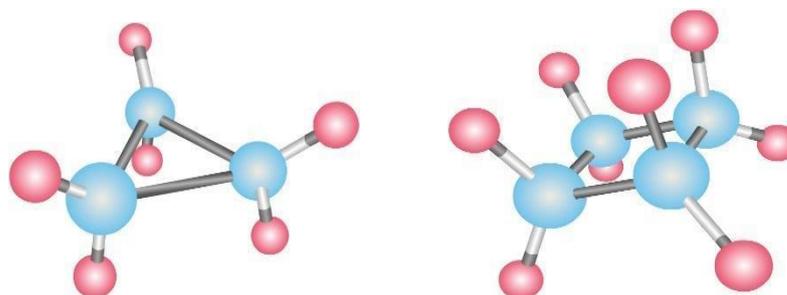


Рис.22. Шаростержневые модели молекулы циклопропана и циклобутана

В молекулах циклоалканов, в отличие от алканов, гибридные орбитали, участвующие в образовании связей между атомами углерода, находятся в напряженном состоянии (иногда эти связи называют «банановыми» связями). Это напряжение растёт с увеличением отклонения угловых связей атомов

углерода от нормального положения ($109^{\circ}28'$). Это отклонение называют угловым напряжением (напряжение Байера).

В молекуле циклогексана могут быть сохранены обычные валентные углы при условии его существования вне плоских конформациях «кресла» или «ванны» (рис.23.). Конформация «кресла» на $20,9\text{кДж/моль}$ менее напряжена.

Поэтому циклогексан существует преимущественно в виде конформеров I и III, причем кольцо претерпевает непрерывную инверсию с промежуточным возникновением конформера II:

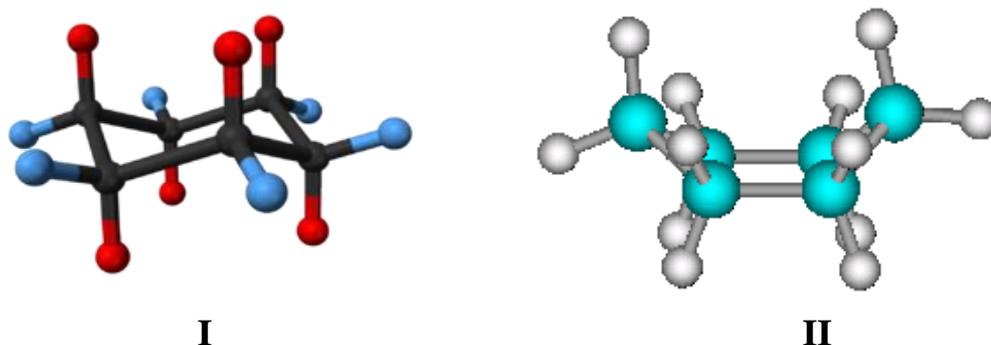
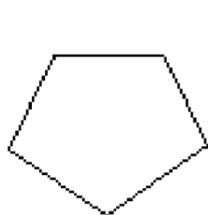


Рис.23. Конформационные модели молекул циклогексана:

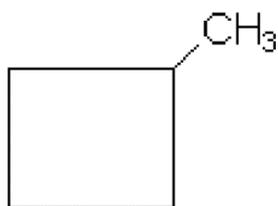
I – конформация «кресло», II – конформация «ванна».

Основоположником химии циклических соединений является В.В.Марковников. По его предложению эти соединения часто называют *нафтенами* (что связано с выделением ряда их представителей из нефти).

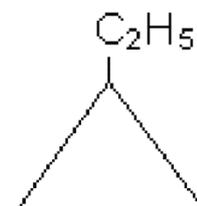
Структурная изомерия циклопарафинов может быть обусловлена размером цикла, размерами и строением боковых цепей и их положением.



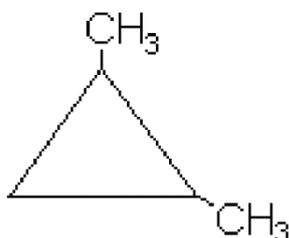
циклопентан



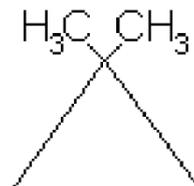
метилциклобутан



этилциклопропан



1,2-диметилциклопропан



1,1-диметилциклопропан

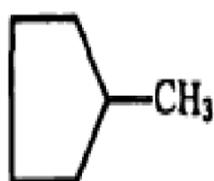
Для циклических систем характерна:

Структурная изомерия следующих видов:

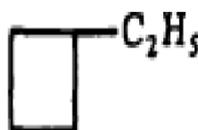
а) по числу углеводородных атомов в кольце:



Циклогексан



Метилциклопентан

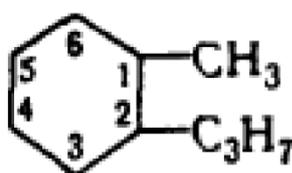


Этилциклобутан



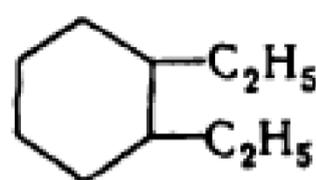
Пропилциклопропан

б) по числу углеводородных атомов в заместителях:



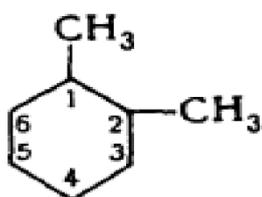
1-метил-2-пропилциклогексан

и

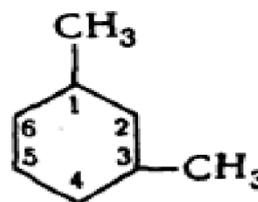


1,2-диэтилциклогексан

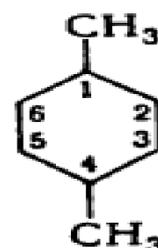
в) по расположению заместителей в кольце:



1



2



3

- 1) 1,2-диметилциклогексан; 2) 1,3-диметилциклогексан;
- 3) 1,4- диметилциклогексан

II. Оптическая изомерия: при наличии двух заместителей возможна геометрическая и оптическая изомерия (рис.24.):

**Оптическая изомерия
транс-1,2-дизамещенного циклопропана**

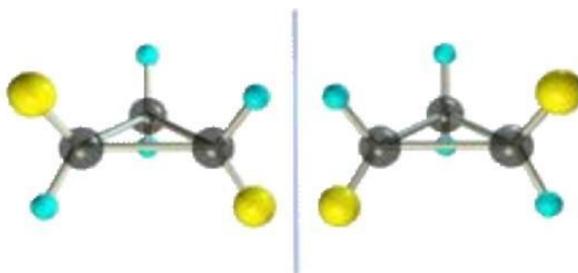


Рис.24. Оптическая изомерия

Физические свойства.

Циклопропан и циклобутан при обычной температуре – газы, циклопентан и циклогексан – жидкости, высшие представители – твердые вещества. Физические свойства циклических соединений сходны со свойствами соответствующих ациклических углеводородов, хотя температуры кипения и плотности циклических соединений немного выше.

Циклические углеводороды – неполярные или малополярные соединения, нерастворимы в воде, растворимы в органических растворителях.

Первые два члена ряда – газы (циклопропан, циклобутан). C_5 – C_{10} – жидкости (циклопентан, циклогексан, циклононан, циклодекан); высшие – твердые вещества. Температуры кипения и плавления циклопарафинов, как и их плотность, выше, чем у парафинов с равным числом атомов углерода. Как и парафины, циклопарафины нерастворимы в воде.

Циклические соединения обычно имеют более высокую температуру кипения и плавления и большую плотность по сравнению с аналогично построенными соединениями жирного ряда с тем же числом углеродных атомов. Температура кипения тем выше, чем больше цикл (при том же составе). Главнейшие константы некоторых циклопарафинов приведены в табл.17.

Таблица 17.

Физические свойства алканов и циклоалканов

Соединение	Т.пл., °С	Т.кип., °С	Плотность
Циклопропан	-126,9	-33	0,688 ¹
Циклобутан	-80	13	0,7038
Метил циклопропан	-177,2	0,7	0,6912 ²
Циклопентан	-94,4	49,3	0,7460
Метил циклобутан	-149,3	36,8	0,6931
Циклогексан	6,5	80,7	0,7781
Метил циклопентан	-142,2	71,9	0,7488

¹При температуре кипения. ²При - 20°С.

Способы получения.

Природные источники.

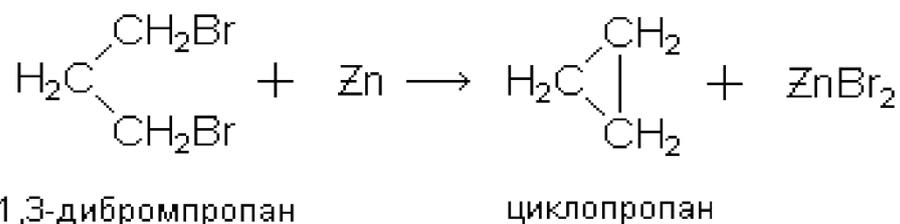
Алициклические соединения различных классов можно получить из соединений жирного или ароматического рядов или из других алициклических соединений. Последнюю группу способов мы специально рассматривать не будем, так как это преимущественно обычные, уже изученные ранее переходы между классами органических соединений. Некоторые особенности синтеза алициклических соединений рассмотрены в разделе «Химические свойства». Такие циклоалканы, как циклопентан и циклогексан и их замещенные, в большом количестве содержатся в некоторых видах нефти, например, кавказской. Впервые в нефти Бакинского месторождения их обнаружил В.В.Марковников и дал им название нафтены. Особенно распространены в природе соединения с пяти- и шестичленными

циклами. Циклоалканы встречаются также в эфирных маслах растений.

Способы получения алициклических соединений из соединений жирного ряда можно разделить на общие, приемлемые для получения соединений с различной величиной цикла, и специальные, область применения которых ограничена только определенным видом циклов.

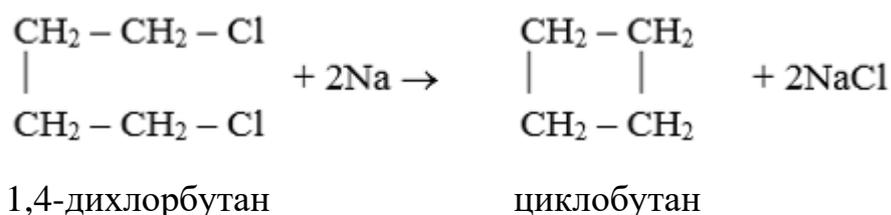
1. Дегалогенирование дигалогенопроизводных с помощью цинка. Метод этот сходен с методом получения олефинов дегалогенированием вицинальных дигалогенопроизводных.

Общим способом получения циклопарафинов являются действия металлов на дигалогенпроизводные парафинов (реакция Густавсона):



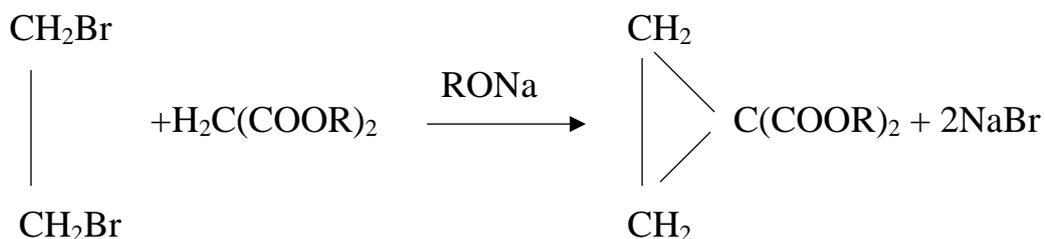
2. Дегалогенирование дигалогенпроизводных углеводородов

а) действие металлического натрия:



3. Взаимодействие дигалогенопроизводных с натриймалоновым эфиром.

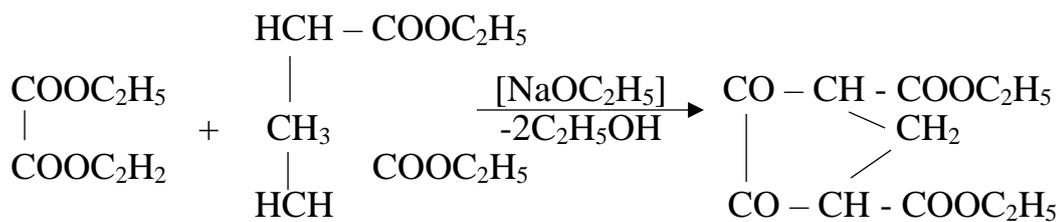
В зависимости от выбора дигалогенопроизводного (1,2-, 1,3- и т.д.-дигалогениды) этим методом можно получать соединения с 3-6-членными циклами. Действием натрия малонового эфира в присутствии алкоголята натрия:



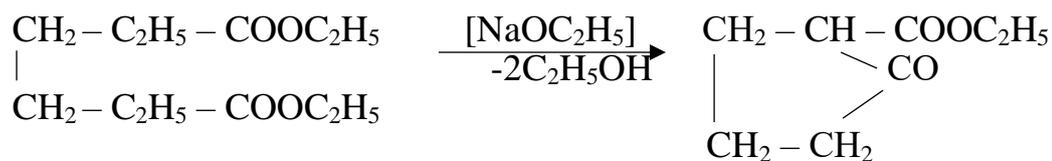
с образованием пяти- и шестичленных циклических систем (Дж. Дикман).

Например:

а) межмолекулярная конденсация:

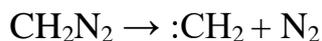


б) внутримолекулярная конденсация:

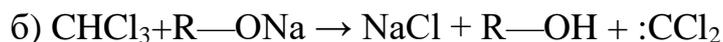
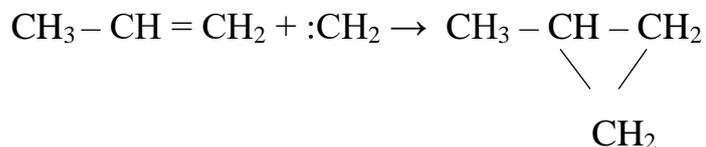


7. Специальные способы получения алициклических соединений, применимые только для получения соединений с определенной величиной цикла.

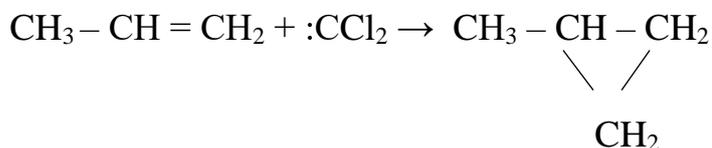
а) соединения с трехчленным циклом наиболее часто получают присоединением карбенов к непредельным соединениям:



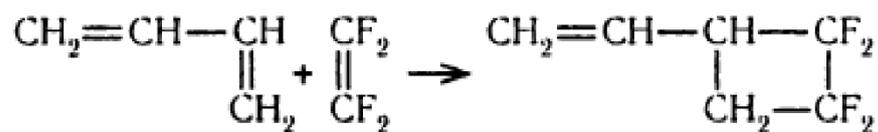
диазометан



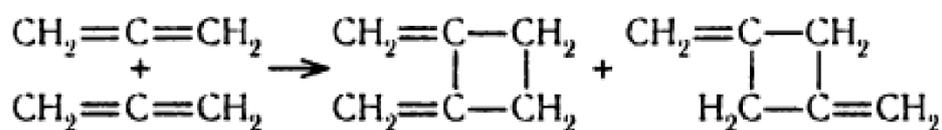
дихлоркарбен



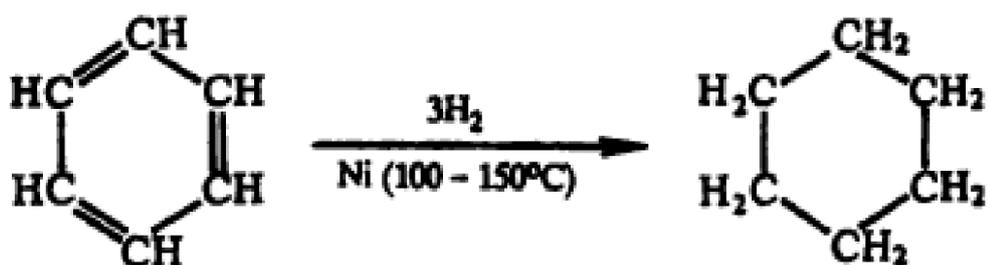
в) соединения с четырехчленным циклом можно получить присоединением тетрафторэтилена к непредельным соединениям:



или димеризацией алленов:



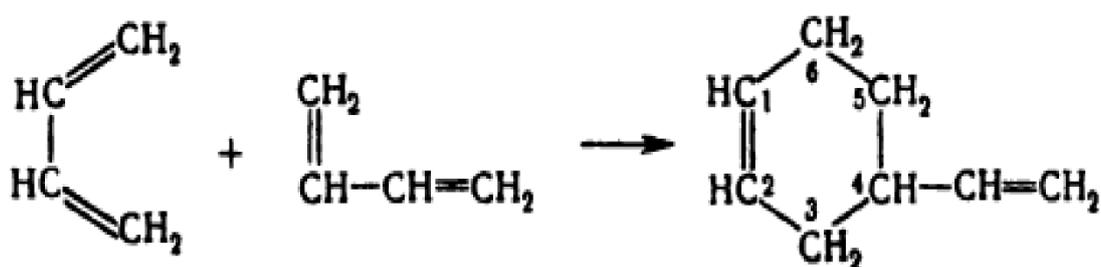
г) для получения соединений с шестичленными циклами используется гидрирование соответствующих ароматических соединений:



бензол

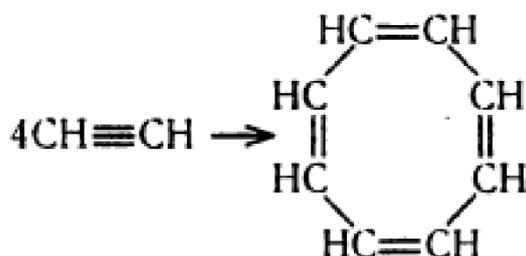
циклогексан

или диеновый синтез:



4-винил-1-циклогексен

д) соединения с восьмичленными циклами могут быть получены на основе реакции тетрамеризации ацетилена в циклооктатетраен



Все перечисленные общие и специальные способы получения алициклических соединений могут быть использованы для синтеза не только соединений, указанных в приведенных выше уравнениях. Путем обычных переходов между классами из них можно получить и соединения других классов с тем же циклом. Однако при этом всегда следует учитывать возможность изомеризации цикла.

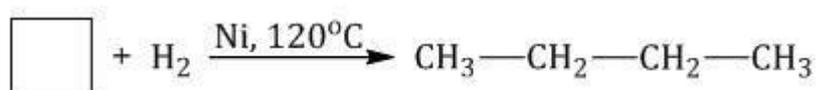
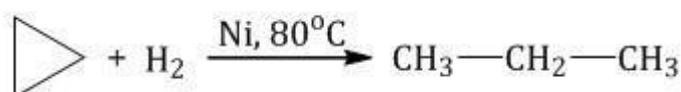
Химические свойства.

Важнейшей особенностью, отличающей алициклические соединения от соединений жирного ряда, является наличие цикла. Поэтому мы прежде всего рассмотрим на примере циклоалканов особенности различных по величине циклов.

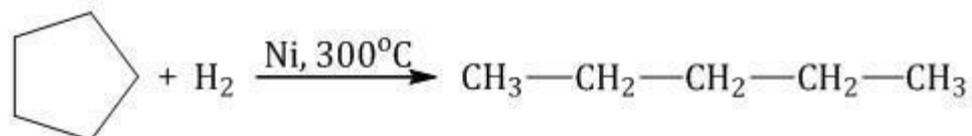
Циклопарафины сильно отличаются между собой по устойчивости цикла. Из малых и средних циклов наименее устойчивы трехчленные и наиболее устойчивы пяти- и шестичленные циклы. Последние не разрываются при действии на холоду перманганата калия, озона, брома, бромистого водорода. Эта закономерность связана с величиной напряжения в указанных циклах. Особая неустойчивость трехчленного цикла связана со специфической гибридизацией орбиталей углеродных атомов, приближающейся по характеру к sp^2 -гибридизации алкенов.

Ниже рассмотрены направления химических превращений циклоалканов в зависимости от величины цикла.

Гидрирование. При каталитическом гидрировании трех-, четырех- и пятичленные циклы разрываются с образованием парафиновых углеводородов, особенно легко идет эта реакция в случае циклопропана и его гомологов.



Циклопентан присоединяет водород в жестких условиях:

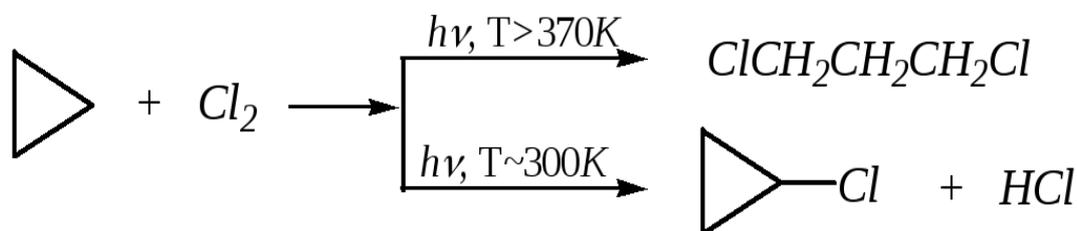


Соединения с шестичленными циклами при нагревании с катализаторами гидрирования дегидрируются и превращаются в ароматические:

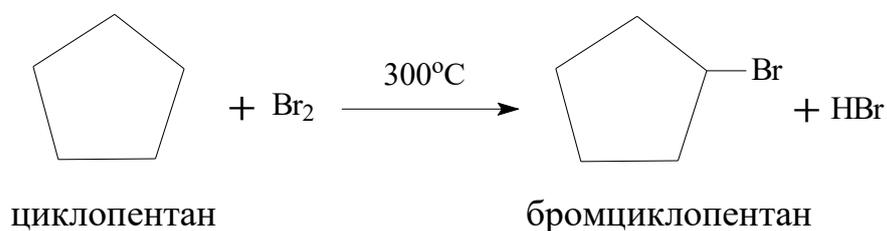


Основные реакции - реакции замещения атомов водорода

а) галогенирование циклопропана:

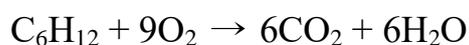


б) галогенирование циклопентана.



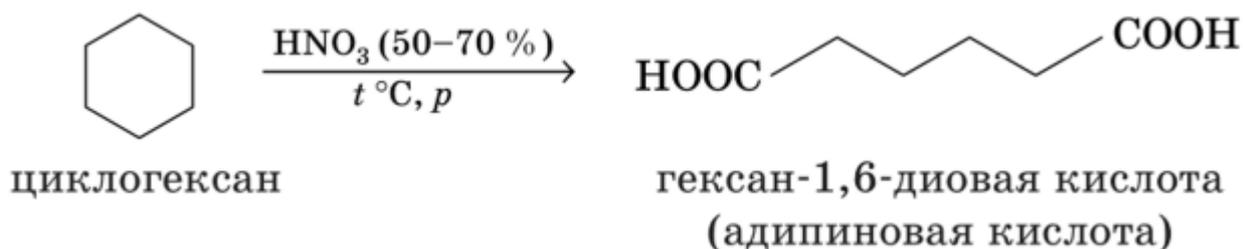
Реакции окисления.

а) полное окисление – горение



б) частичное окисление циклогексана

При окислении азотной кислотой кольцо циклогексана разрывается и образуется адипиновая кислота:

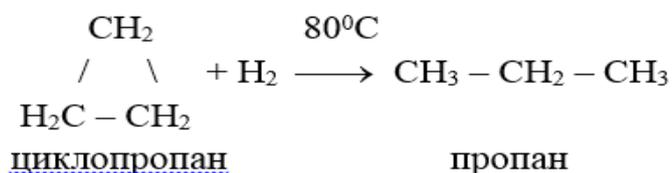


Адипиновая кислота широко используется при получении различных полимеров.

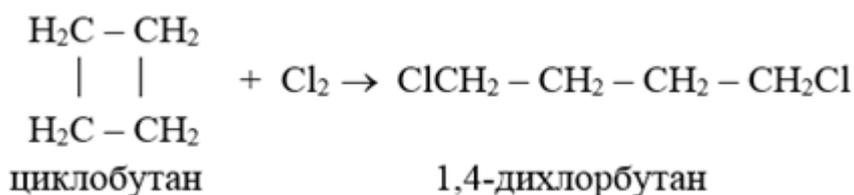
Особенности реакций малых циклов.

Циклопропан и циклобутан обладают наибольшей энергией напряжения, и поэтому при определенных условиях возможен разрыв цикла. Эти вещества вступают в реакции присоединения, однако протекают они труднее, чем у алкенов.

а) гидрирование



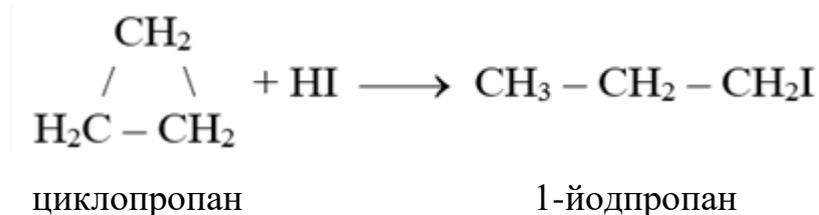
б) галогенирование. Реакция циклопарафинов с галогенами идет в различных направлениях в зависимости от величины цикла. Трехчленный цикл при действии галогенов разрывается:



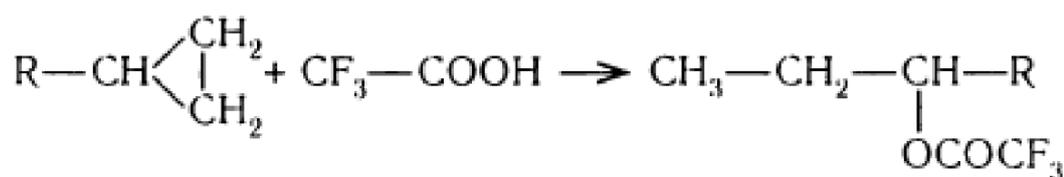
Хлорирование с разрывом связи С – С сопровождается заместительным хлорированием. Бром действует на циклопропан при освещении или в присутствии катализаторов с образованием смеси 1,3-, 1,2- и 1,1-дибромпропанов.

в) гидрогалогенирование. Циклопропан и его гомологи взаимодействуют с галогеноводородами с разрывом цикла. Реакция проходит

в соответствии с правилом Марковникова. Циклопарафины с большим числом углеродных атомов в цикле с галогеноводородами не реагируют:



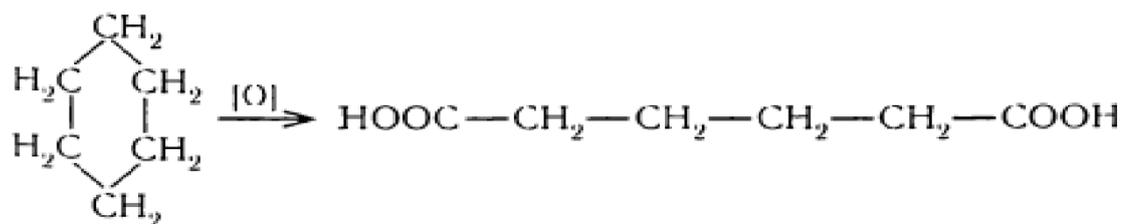
г) циклопропановый цикл расщепляется и при действии сильных кислородных кислот с образованием спиртов и сложных эфиров также в соответствии с правилом Марковникова:



Циклы с большим числом углеродных атомов кислотами не расщепляются.

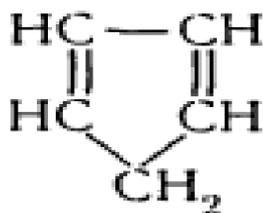
Все реакции циклопропанов с электрофильными реагентами рассматриваются как реакции электрофильного присоединения с промежуточным образованием различных видов карбениевых ионов.

Окисление. При действии сильных окислителей циклопарафины (с разрывом цикла) 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:



Особенности непредельных алициклических соединений. Двойную связь можно ввести в любое кольцо, начиная с трехчленного. Две двойные связи можно ввести только в пятичленное кольцо в сопряженном положении. Циклопропадиен не существует. Циклобутадиен – весьма неустойчивое

соединение. Образует устойчивый комплекс $C_4H_4Fe(CO)_3$. Циклопентадиен – устойчивое соединение:



Особенности производных алициклических углеводородов. Для производных алициклических углеводородов (галогенопроизводные, спирты, альдегиды и кетоны, кислоты, амины и т. д.) характерны те же химические свойства, что и для соответствующих производных углеводородов жирного ряда. Однако при переходах между циклическими соединениями очень часто в момент реакции наблюдаются реакции диспропорционирования с изменением величины цикла, поэтому следует соблюдать осторожность в суждениях об их строении.

V.2. Типы напряжения и природа связей

Несмотря на то, что и алканы, и циклоалканы образованы атомами углерода, находящимися в одном и том же состоянии гибридизации (sp^3), эти две группы насыщенных углеводородов имеют принципиальные структурные различия. Циклоалканы характеризуются, как правило, напряженностью цикла. Различают следующие типы напряжений в циклоалканах.

Угловое напряжение (напряжение Байера) – увеличение энергии молекулы, вызванное отклонением угла между связями от нормального тетраэдрического ($109,5^\circ$).

Торсионное напряжение (напряжение Питцера, напряжение заслоненных связей) – увеличение энергии молекулы, вызванное отклонением конформации любого этаноподобного звена от заторможенной.

Трансаннулярное напряжение (напряжение Прелога) – увеличение энергии молекулы вследствие взаимодействия несвязанных атомов и фрагментов (двойных связей, функциональных групп и т.д.).

Объективную оценку энергии напряженности цикла в молекуле циклоалкана дает сопоставление экспериментально измеренного значения теплоты образования ΔH°_f циклоалкана со значением, рассчитанным по аддитивности. Эта оценка основана на следующих закономерностях.

Теплоты образования линейных алканов систематически снижаются на одну и ту же величину (около -21 кДж/моль или -5 ккал/моль) с увеличением длины цепи на каждую CH_2 группу. В ряду циклоалканов такая систематичность, однако, отсутствует. Полагая, что в молекуле циклогексана какие-либо напряжения отсутствуют, и разделив значение теплоты образования циклогексана (-123 кДж/моль, или -29 ккал/моль) на 6, получаем величину ΔH° , приходящуюся на одну CH_2 группу и равную $-20,6$ кДж/моль ($-4,92$ ккал/моль). При условии аддитивного изменения теплот образования других циклоалканов, значение $\Delta H^{\circ}_{\text{адд.}}$ циклопропана, например, составило бы:

$$\Delta H^{\circ}_{\text{адд.}} = 3 \cdot (-4,92 \text{ ккал/моль}) = -14,8 \text{ ккал/моль} \quad (-62 \text{ кДж/моль}).$$

Однако экспериментально измеренное значение теплоты образования циклопропана существенно выше и составляет:

$$\Delta H^{\circ}_{\text{эксп.}} = +12,7 \text{ ккал/моль} \quad (53 \text{ кДж/моль}).$$

Отсюда энергия напряжения в молекуле циклопропана оценивается как:

$$\Delta E = \Delta H^{\circ}_{\text{эксп.}} - \Delta H^{\circ}_{\text{адд.}} = 27,5 \text{ ккал/моль} \quad (115 \text{ кДж/моль}).$$

Энергии напряжения ΔE ряда циклоалканов

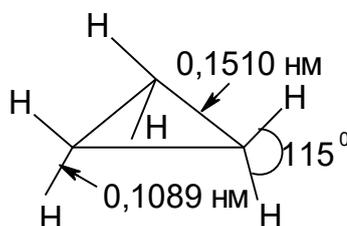
Число n атомов C в цикле	Циклоалкан	$\Delta H^\circ_{\text{адд}}$, ккал/моль	$\Delta H^\circ_{\text{эксп}}$, ккал/моль	Общая энергия
				напряжения, ΔE , ккал/моль (кДж/моль)
3	Циклопропан	-14,8	+12,7	27 (115)
4	Циклобутан	-19,7	+6,8	26 (109)
5	Циклопентан	-24,6	-18,4	6 (25)
6	Циклогексан	-29,5	-29,5	0
7	Циклогептан	-34,4	-28,2	6 (25)
8	Циклооктан	-	-	10 (42)
9	Циклононан	-	-	13 (54)
10	Циклодекан	-	-	12 (50)
11	Циклоундекан	-	-	11 (46)

Пространственное строение каждого из циклоалканов является результатом взаимодействия всех типов напряжений в циклах.

V.3. Особенности пространственного строения некоторых циклоалканов

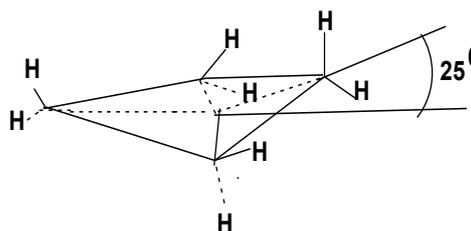
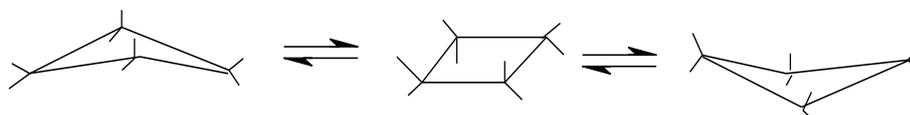
Циклопропан.

Три атома углерода циклопропана лежат в одной плоскости, а все С–Н связи у соседних С атомов являются «заслоненными». Энергия напряжения циклопропана представляет собой сумму углового напряжения ($109,5^\circ - 60^\circ = 49,5^\circ$) и торсионного напряжения (заслоненные взаимодействия 6 пар С–Н связей ориентировочно могут быть оценены величиной 6 ккал/моль).



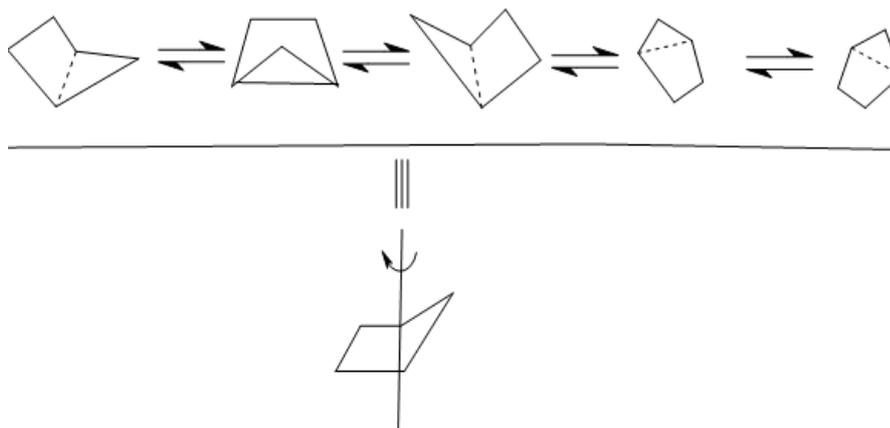
Циклобутан.

Молекула циклобутана является лишь слегка изогнутой и может считаться практически плоской. Энергия напряжения циклобутана также складывается из энергий углового напряжения ($109,5^\circ - 90^\circ = 19,5^\circ$) и торсионного напряжения (заслоненные взаимодействия 8 пар С–Н связей у соседних С атомов).



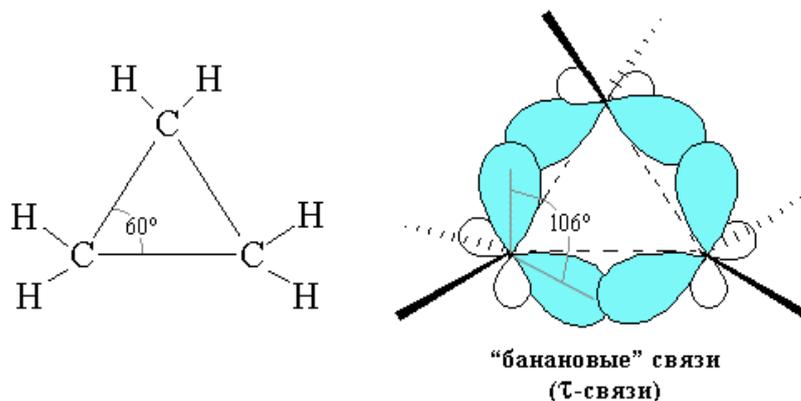
Циклопентан.

Каждый атом углерода в кольце циклопентана последовательно выходит из плоскости так, что молекула циклопентана приобретает форму конверта. При этом все 5 конформеров циклопентана, показанных ниже, имеют одинаковую энергию.



быть равны 60° . Однако, sp^3 -гибридные орбитали атомов углерода, образующие эти связи, направлены не вдоль межъядерной оси, а под углом ($\sim 21^\circ$) к ней. В молекуле циклопропана, таким образом, σ (C-C)-связи трансформированы в так называемые τ -связи (изогнутые, или банановые связи).

Конечно, τ -связи являются более слабыми, нежели σ -связи. Это объясняется менее благоприятными условиями перекрывания соответствующих атомных орбиталей в τ -связях.



Четыре гибридные орбитали атома углерода становятся неэквивалентными: орбитали, образующие C-H связи, имеют больший s-характер, а орбитали, образующие C-C связи, – больший p-характер. Указанные особенности находят отражение и в значениях энергий МО.

Из анализа фотоэлектронных спектров следует, что энергия высших занятых C-C орбиталей при переходе от циклопентана к циклобутану и циклопропану повышается примерно на 1,3 эВ, а энергия высших занятых C-H орбиталей в том же ряду снижается на 2 эВ.

Оценка энергий C-C и C-H связей в циклоалканах по данным их потенциалов ионизации

Соединение	Потенциал ионизации, эВ	
	Высшая занятая (C-C) МО	Высшая занятая (C-H) МО
циклопентан	11,82	11,01
Циклобутан	10,7	11,7
циклопропан	10,5	13,2

Применение



Циклопропан и его фторпроизводные используются в медицине для ингаляционного наркоза.

Циклогексан используется в различных органических синтезах, а также как растворитель.



Как уже отмечалось, гомологи циклопентана содержатся в Кавказских нефтях. Циклопентановое или циклопентеновое кольца входят в состав природных веществ — простагландинов. Впервые простагландины были обнаружены в предстательной железе млекопитающих. Теперь известно, что они содержатся в небольших количествах почти во всех тканях и органах живых организмов. Неожиданным явилось их высокое содержание в мягком коралле. Один из простагландинов обнаружен в тканях лука. Простагландины являются регуляторами функций клетки и обладают гормональной активностью. В отличие от гормонов они синтезируются в организмах не в специальных железах, а непосредственно в клетках. Различные представители этих веществ (выделено около 20 простагландинов) стимулируют сокращение гладких мышц, понижают кровяное давление и проявляют иные виды терапевтического действия, причем в ничтожных концентрациях.

Простагландины являются производными простановой кислоты:



В клетках они, по-видимому, образуются из полиненасыщенных кислот

в результате замыкания циклопентанового или циклопентенового цикла.



Простагландины

получили широкое применение в медицине, ветеринарии, растениеводстве. Так, например, простагландин E1 применяется при лечении бронхиальной астмы.

Циклогексан — применяется как растворитель и для получения адипиновой кислоты и капролактама.



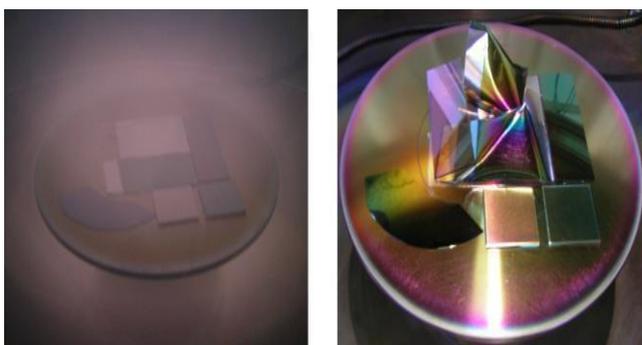
Гексахлорциклогексан

(гексахлоран), получаемый обычно присоединением хлора к бензолу на свету, применяется как инсектицид.

Циклогексен — применяется в лабораторной практике как типичный циклоолефин. При окислении дает адипиновую кислоту.

В последние годы внимание химиков привлекли новые разнообразно построенные полициклические системы, получаемые в большинстве случаев синтетическими путями. К таким углеводородам прежде всего относятся адамантан $C_{10}H_{16}$.

Первым производным адамантана, которое нашло применение в качестве лекарственного средства стал амантадин. Сначала он использовался как противовирусный препарат, эффективный в борьбе с вирусом гриппа А₂ (1967г.).



Позже был обнаружен его антипаркинсонический эффект. С помощью адамантана были получены алмазоподобные плёнки, которые в прочности всего в три раза уступают алмазу. Они образуются при воздействии на пары адамантана электрических разрядов. При нанесении таких плёнок на какую-либо поверхность увеличивается её твёрдость. Некоторые алкильные производные адамантана нашли применение в качестве рабочей жидкости в гидравлических установках.

В 2002 году полимеры на основе адамантана предполагалось использовать при изготовлении сенсорных покрытий для электронных

дисплеев. В 2007 году описана потенциальная возможность применять алмаantan и его гомологов в нанотехнологиях.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

И ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Теплоты сгорания этана, этилена и ацетилена соответственно составляют 1559,88, 1410 и 1229,63 кДж/моль. Какие выводы можно сделать о химической активности веществ, исходя из этих данных? Ответ мотивируйте.
2. Как опытным путем доказать, в какой из пробирок находится этилен, а в какой — ацетилен?
3. Термохимическое уравнение реакции горения ацетилена:



1. Какое количество теплоты выделится, если в реакцию вступит ацетилена:
а) 33,6л; б) 0,2моль; в) 6,5г? 2. Сколько было израсходовано ацетилена (по объему и по массе), если выделилось 324,9 кДж теплоты?
4. При сжигании 5,2 г вещества выделилось 8,96л оксида углерода (IV) и 3,6г воды. 1л этого вещества имеет массу 1,16г. Определите молекулярную и возможную структурную формулу вещества.
5. Для хлоропренового каучука сырьем является ацетилен. Составьте уравнения реакций получения хлоропрена (2-хлор-1,3-бутадиена) из ацетилена и рассчитайте объем ацетилена, необходимый для получения 2 моль хлоропрена.
6. Назовите наиболее важные области применения ацетилена и продуктов, которые из него получают.
7. Даны вещества: циклобутан, ацетилен, гептан, бутен-1, бутин-2, циклогексан, 2,2,3-триметилбутан, бутадиен. Выберите среди них а) три пары изомеров, б) две пары гомологов.
8. Напишите структурную формулу 2,2,5,5-тетраметилгексана. Напишите формулу его изомера, имеющего в качестве заместителей при основной цепи только этильные радикалы.

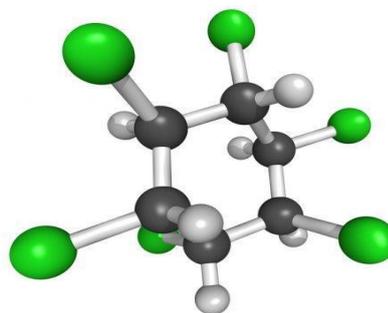
9. Напишите общую молекулярную формулу гомологического ряда нитрофенола. Приведите структурную формулу одного из членов ряда, содержащего 11 атомов водорода в молекуле.

10. Определите общую формулу гомологического ряда углеводородов, имеющих одну двойную связь, две тройные связи и три цикла. Сколько химических связей содержит молекула этого ряда, в состав которой входят n атомов углерода?

Глава VI. АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (АРЕНЫ)

VI.1. Бензол и его гомологи

Ароматические соединения
(арены) — циклические органические соединения, которые имеют в своём составе ароматическую систему



Природные источники

Природные источники ароматических соединений, лабораторные и промышленные методы получения. Ароматические углеводороды полученные из нефти и каменно-угольной смолы.

В 1825 году знаменитый английский физик Майкл Фарадей проводил опыты по сжижению светильного газа при низких температурах и под давлением. Он выделил неизвестную жидкость, замерзавшую при $+5^{\circ}\text{C}$ и кипевшую при 80°C . Фарадей установил, что это вещество состоит из углерода и водорода. Вопреки традиции Фарадей не дал название выделенному веществу.

Через 7 лет английский химик Мичерлих установил формулу вещества C_6H_6 и назвал его “бензин”. Позже немецкий химик Либих дал новое

название этому веществу – “бензол” (от арабск. “бенз” – ладан). Это название прижилось и в русской номенклатуре.

Химические и физические свойства бензола изучены лучше, чем любого другого органического соединения.

Бензол является родоначальником большого класса органических соединений – аренов.

Ароматические углеводороды (арены) – органические соединения, в состав которых входит одно или несколько бензольных ядер.

Название “ароматические соединения” возникло на ранних этапах развития органической химии. К группе ароматических соединений относили ряд веществ, получаемых из природных смол, бальзамов и эфирных масел и обладающих приятным запахом. Впоследствии оказалось, что в основе ряда этих соединений лежит ядро углеводорода бензола C_6H_6 .

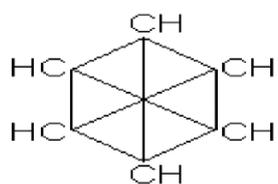
Строение бензола

До 1865 года структура бензола была абсолютно неизвестна. Исходя из формулы C_6H_6 , были предложены несколько структур, в том числе и такие:

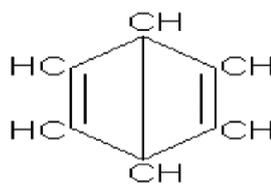


Тем не менее, было установлено, что бензол не вступает в реакции присоединения, характерные для непредельных углеводородов: он не присоединяет в обычных условиях бром, не обесцвечивает раствор $KMnO_4$. Для бензола более характерны были реакции замещения, как для предельных соединений.

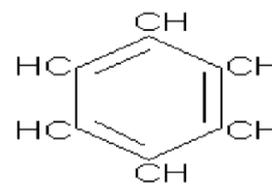
Важным шагом в выяснении строения бензола явилась теория о циклическом строении его молекулы, высказанная в 1865 году немецким химиком Кекуле.



Формула Клауса

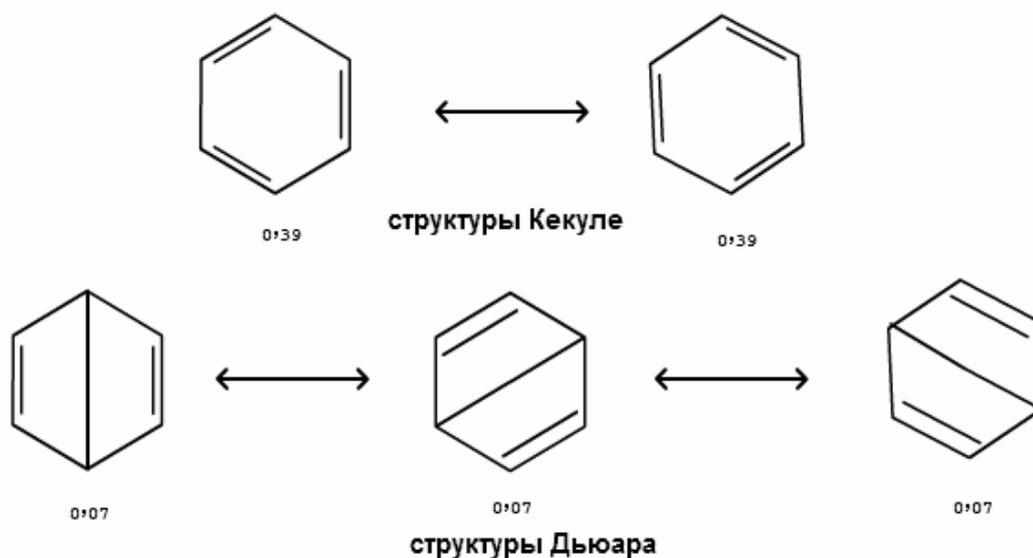


Формула Дюара



Формула Кекуле

В 30-е годы американский ученый Лайнус Полинг на примере молекулы бензола построил теорию резонанса. По теории резонанса бензол изображается двумя структурами Кекуле свободной стрелкой между ними.



По резонансной теории Полинга реально эти структуры не существуют, а существует лишь их гибрид, структура, промежуточная между ними.

Резонансный гибрид стабильнее, чем любая из участвующих в резонансе структур. Такое увеличение устойчивости называют энергией резонанса.

Каждый атом углерода в бензольном цикле связан с тремя окружающими его атомами за счет своих sp^2 -гибридных орбиталей (две связи с атомами углерода и одна – с атомом водорода). Образуемые ими связи лежат в одной плоскости и составляют друг с другом углы 120° . Эти связи объединяют шесть атомов углерода в шестичленный цикл и, таким образом, каждый атом углерода образует три связи.

Современные представления о природе химической связи в бензоле следующие (рис.25, 26.).

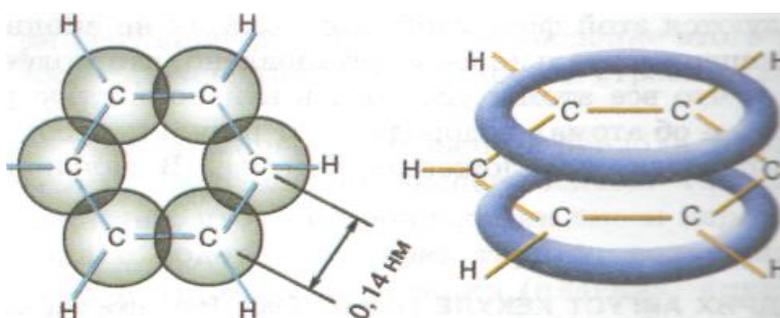


Рис. 25. σ - и π -связи в молекуле бензола

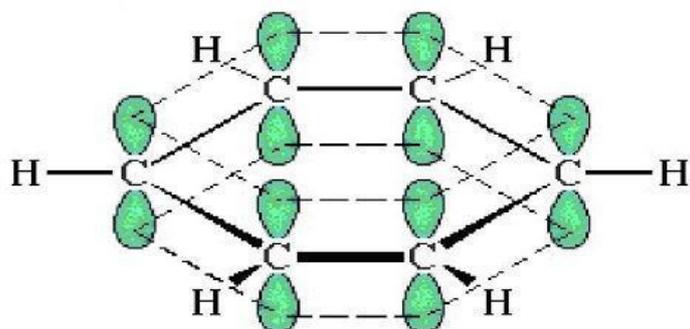


Рис. 26. Строение молекулы бензола

Остающаяся на каждом атоме углерода негибризованная p -орбиталь направлена перпендикулярно плоскости sp^2 -гибридных орбиталей и на каждой p -орбитали имеется 1 электрон.

Перекрывание p -орбитали с аналогичными p -орбиталями обоих соседних атомов углерода приводит к тому, что в молекуле бензола образуется делокализованная система π -электронов (“размазанная”) по всему углеродному циклу. Поэтому π -связи в бензольном цикле выглядят как пара бубликов, лежащих один над плоскостью, а другой – ниже плоскости углеродного цикла.

Бензол более устойчив, чем если бы π -электроны в нем были локализованы, и сумма энергий шести его простых связей и трех двойных связей больше потенциальной энергии гибридной структуры на 150кДж. Эта величина и есть энергия резонанса.

В результате такой стабилизации бензол обладает особыми свойствами, называемыми ароматическими свойствами.

Понятие об ароматичности. Ароматический ряд охватывает все карбоциклические соединения, в молекулах которых присутствует специфическая замкнутая 7-электронная группировка с числом электронов

$(4n+2)$, где n имеет значения 0, 1, 2, 3 и т.д. (правило Хюккеля). В подавляющем большинстве случаев такой группировкой является бензольное кольцо ($n=1$). Эта группировка атомов обуславливает определенные химические и физические свойства ароматических соединений, их ароматический характер.

Для ароматических соединений характерна легкость образования в самых различных реакциях, устойчивость к действию окислителей, трудное протекание реакций присоединения по кратным связям, легкость замещения водорода различными группами в реакциях электрофильного замещения (нитрования, сульфирования, галогенирования, ацилирования, алкилирования, меркурирования и т.д.). Характерными свойствами обладают и некоторые заместители в ароматических системах: проявляет кислые свойства ароматический гидроксил, ослаблена основность аминогруппы, обладают устойчивостью и способны к реакциям азосочетания диазосоединения, мало реакционноспособен галоген в ядре и др. Совокупность этих свойств является химическим критерием ароматичности, на основании которого определяется принадлежность того или иного класса веществ к ароматическим соединениям.

Важнейший физический критерий ароматичности – уменьшение энергии при образовании циклической системы из системы с открытой цепью углеродных атомов с тем же числом s -электронов. Если при таком переходе энергия π -электронов не изменяется, то возникающий цикл нельзя считать ароматическим. Если энергия p -электронов при образовании цикла увеличивается, цикл называют антиароматическим. Так, при переходе от 1,3-бутадиена к циклобутадиену энергия p -электронов увеличивается, что указывает на антиароматический характер циклобутадиена. При переходе от 1,3,5,7-октатетраена к циклооктатетраену энергия p -электронов не изменяется и потому он является неароматическим соединением.

Имеются и другие критерии ароматичности – плоское строение колец,

характерные химические сдвиги в спектрах ядерного магнитного резонанса и др.

Кроме соединений, содержащих бензольное кольцо, ароматическими свойствами обладают и некоторые другие алициклические соединения, не содержащие бензольного кольца. Такие соединения рассмотрены в конце раздела. Ароматическим характером обладают и многие важные гетероциклические соединения, рассмотрению которых посвящен специальный раздел книги.

В настоящее время основными источниками ароматических соединений являются нефть и каменноугольная смола.

Классификация ароматических соединений. Ароматические соединения, содержащие бензольные кольца, классифицируются в зависимости от числа бензольных колец и характера связей между ними. Наиболее простые ароматические соединения содержат одно бензольное кольцо. Это бензол и его гомологи, а также производные этих углеводородов различных классов: галогенопроизводные, нитросоединения, сульфокислоты и т.д.

Между соединениями различных классов в ароматическом ряду существуют взаимные переходы, похожие на переходы между аналогичными соединениями жирного ряда. Однако бензольное кольцо оказывает сильное влияние на характер этих переходов. В свою очередь, различные функциональные группы и атомы, связанные с бензольным кольцом, влияют на его реакционную способность.

На примере соединений этой группы ниже рассматриваются все основные вопросы химии соединений ароматического ряда. Другая группа ароматических соединений — это углеводороды и их производные с несколькими неконденсированными или конденсированными бензольными ядрами.

Молекула бензола неполярна и в магнитном отношении совершенно

симметрична. Бензол имеет ось симметрии шестого порядка. Следовательно, ядра и электроны в нем располагаются симметрично. В ультрафиолетовых и инфракрасных спектрах ароматических соединений наблюдается смещение полос поглощения, характерных для σ -связи, указывающее на наличие сопряжения.

В спектрах ядерного (протонного) магнитного резонанса сигналы ароматических протонов сильно сдвигаются по сравнению с этиленовыми в слабое поле, что доказывает наличие кольцевого тока, создающего поле, налагающееся на внешнее магнитное поле, создаваемое магнитом. В последнее время это явление рассматривается как главный критерий ароматичности. Важные данные были получены и при изучении рентгено- и электронограмм бензола и его производных. Было установлено, что молекула бензола плоская (рис.27,28.), причем расстояния между всеми углеродными атомами одинаковы и равны 0,140 нм, тогда как длина простой связи 0,154нм, а двойной 0,134нм.

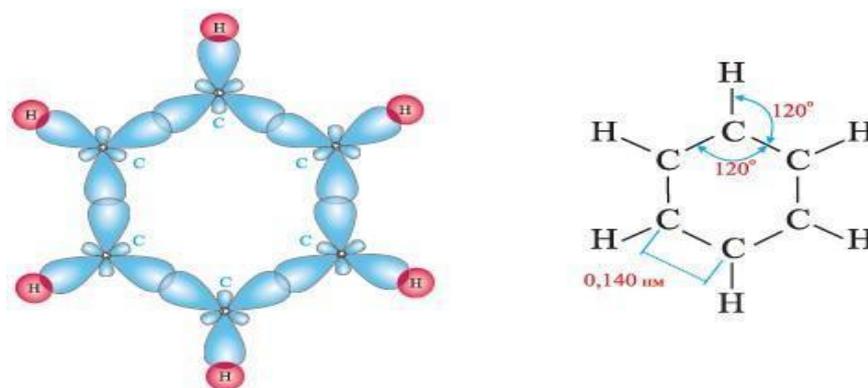


Рис.27. Схематическое изображение строения молекулы бензола

Для характеристики отдельных связей в ароматических соединениях часто используют понятие порядок связи или кратность связи. Порядок связи может варьировать между 1 и 3. Порядок простой связи C-C в этане принимают равным 1, связи C=C в этилене – 2, связи C≡C в ацетилене – 3.

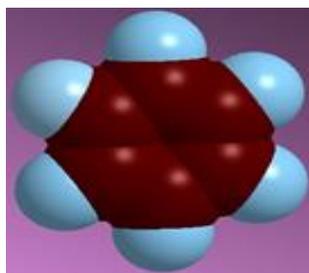


Рис.28. Модель молекулы бензола

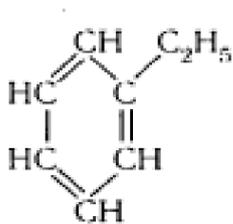
Плоская структура бензола определяет многие его особенности. В последнее время выявлено исключительно сильное влияние на свойства производных бензола положения заместителей в пространстве по отношению к кольцу. Заместители только тогда влияют на свойства кольца, когда они находятся с ним в одной плоскости и, следовательно, не нарушается их сопряжение с бензольным кольцом.

Большой интерес представляют и термодинамические данные для бензола. Бензол более устойчив термодинамически, чем это можно было бы предполагать, исходя из формулы Кекуле. Это видно из следующих данных. Теплота гидрирования циклогексена до циклогексана 119,7кДж/моль. Следовательно, при гидрировании бензола до циклогексана должно выделиться $119,7 \cdot 3 = 359,1$ кДж/моль. В действительности выделяется на 150,7кДж/моль меньше. Превращение предельного углеводорода в непредельный (этиленовый), т.е. образование двойной связи, требует затраты 117,2-125,6кДж/моль.

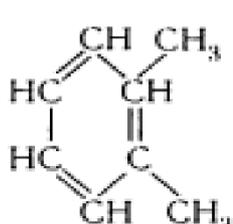
Таким образом, в молекуле бензола достигается идеальное сопряжение всех π -связей. Это ведет к большой устойчивости бензольного кольца, так как сопряжение всегда дает выигрыш энергии. Нарушение сопряжения в каком-либо месте бензольного ядра сразу приводит к потере устойчивости. Поэтому очень трудно получить продукты присоединения к бензолу каких-либо веществ с разрывом только одной двойной связи.

Номенклатура аренов. Бензол и его гомологи.

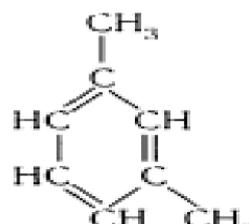
Названия ароматических углеводородов обычно производят от названия “бензол”, прибавляя название одного или нескольких радикалов, которые замещают в молекуле бензола атомы водорода.



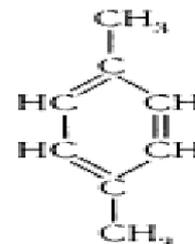
этилбензол



1,2-
диметилбензол



1,3-диметилбензол



1,4-
диметилбензол

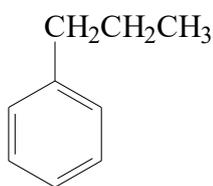
Наряду с этой номенклатурой используется и другая: гомолог бензола рассматривается как производное углеводорода, в котором атом водорода замещен остатком бензола – C_6H_5 , который называется фенилом. Тогда углеводород $C_6H_5 - CH_3$ по этому способу называется фенилметаном.

Некоторые гомологи бензола имеют и тривиальные названия. Так, например, метилбензол $C_6H_5 - CH_3$ называют толуолом; диметилбензол $C_6H_4(CH_3)_2$ – ксилолом.

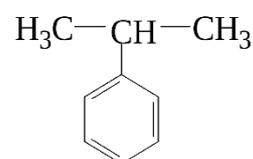
Изомерия аренов.

У аренов реализуются следующие основные виды изомерии:

1. Изомерия, обусловленная строением радикала в бензольном кольце

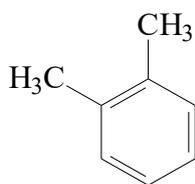


пропилбензол

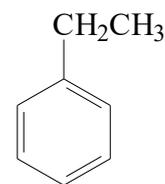


Изопропилбензол

2. Изомерия, зависящая от числа радикалов



1,2-диметилбензол



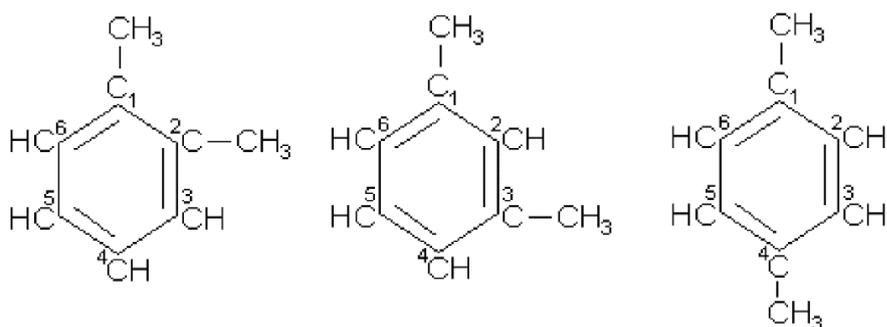
этилбензол

3. Изомерия, обусловленная взаимным расположением заместителей относительно друг друга

а) заместители могут находиться у соседних атомов углерода (положение 1, 2): изомеры с таким расположением называют орто-изомеры;

б) заместители могут находиться у атомов углерода, разделенных еще одним атомом углерода (положение 1,3), – мета-изомеры;

в) заместители могут находиться у атомов углерода, разделенных двумя атомами углерода, т.е. расположенных по диагонали (положение 1,4), – пара-изомеры.



1,2-диметилбензол,
орто-диметил-бензол,
о-диметилбензол,
о-ксилол

1,3-диметилбензол,
мета-диметил-
бензол,
м-диметилбензол,
м-ксилол

1,4-диметилбензол,
пара-диметилбензол,
п-диметилбензол,
п-ксилол

Физические свойства.

Ароматические углеводороды представляют собой жидкости или твердые тела с характерным запахом. Углеводороды, имеющие в молекулах не более одного бензольного кольца, легче воды. В воде ароматические углеводороды растворимы мало.

Бензол – легковоспламеняющаяся, подвижная, бесцветная, нерастворимая в воде жидкость. Эта жидкость относится к диэлектрикам. Пары бензола ядовиты. Бензол является хорошим растворителем масел и жиров (табл.18).

Таблица 18.

**Физические свойства и некоторые показатели пожарной опасности
ароматических углеводородов**

Арены	Плотность кг/м ³	Температура, °С				Пределы распространения пламени			
		кипения	плавления	вспышки	самовоспл.	НКПР	ВКПР	НТПР	ВТПР
Бензол	880	80,2	5,5	-14	540	1,4	8	-14	12
Толуол	862	110,6	-95,1	5	536	1,3	7	5	30
Орто-ксилол	881	144,4	-25,2	31	460	1,0	6,7	27	65
Мета-ксилол	864	139,0	-47	29	530	1,1	6,4	26	60
Пара-ксилол	861	138,4	13,2	26	528	1,1	6,5	24	58
Этил-бензол	862	136,0	-95	20	420	1,0	6,8	20	59

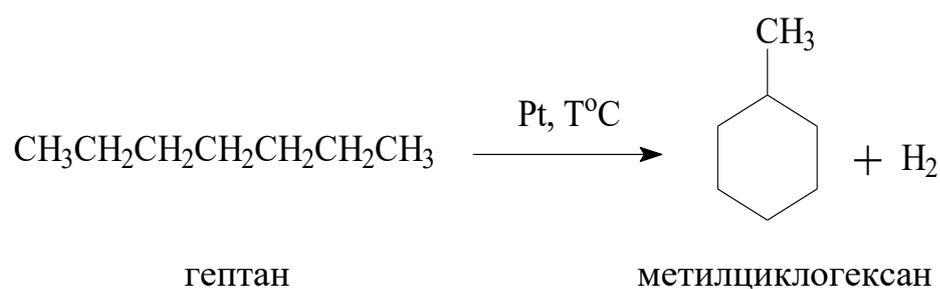
Способы получения.

1. Ароматизация алканов (каталитическая дегидроциклизация).

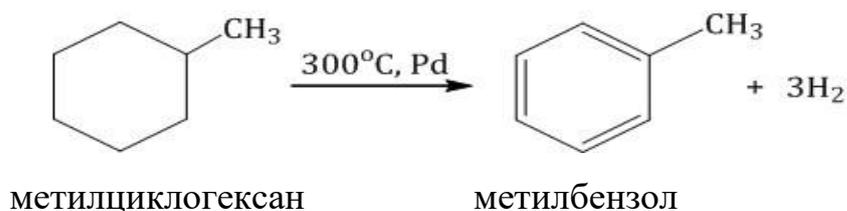
Реакция Зелинского-Казанского.

1.1. Ароматизация гептана.

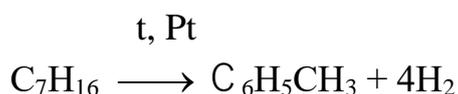
1-стадия: циклизация алкана (образуются производные циклогексана)



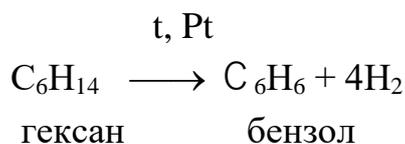
2-стадия: дегидрирование производных циклогексана (образуются арены)



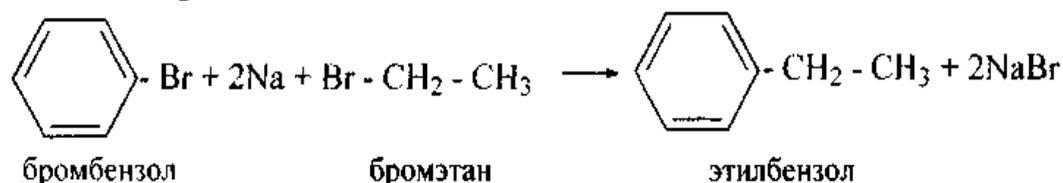
В общем виде



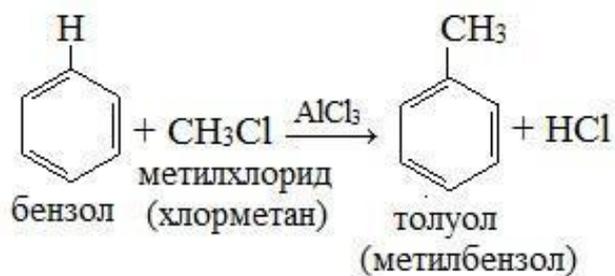
2. Ароматизация гексана – получение бензола



3. Реакция Вюрца – Фиттига.

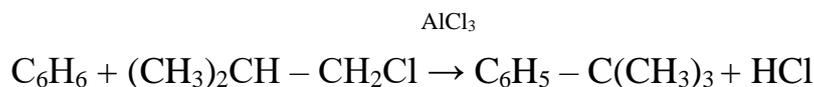


4. Алкилирование бензола (реакция Фриделя-Крафтса)

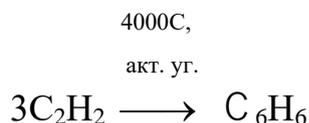


В качестве катализатора могут быть использованы AlCl_3 и другие безводные хлориды, а также HF. Метод широко используется в лабораториях и в промышленности. Недостатком является образование в качестве побочных продуктов полиалкилзамещенных бензола, а также изомеризация некоторых радикалов в процессе реакции. Так, например, из *n*-пропил

хлорида и хлористого изобутила соответственно образуется кумол и трет-бутилбензол:



5. Тримеризация ацетилена (реакция Зелинского)

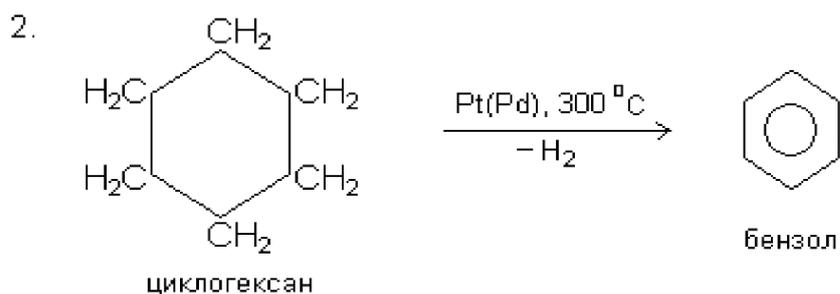
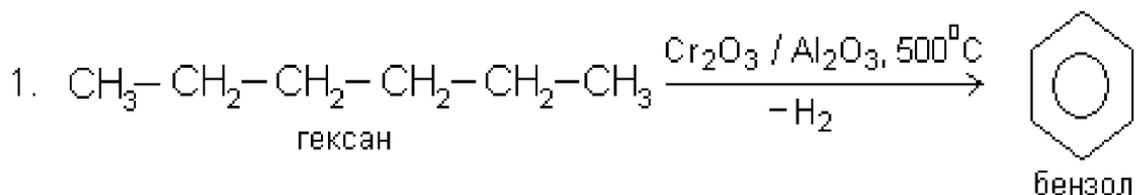


Нефть некоторых месторождений, например, Уральского (Пермского) содержит до 60% ароматических углеводородов.

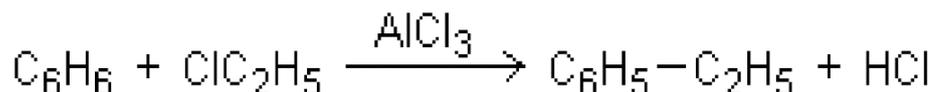
Ароматические углеводороды получают при сухой перегонке каменного угля (каменноугольной смолы).

Получение бензола и его гомологов. Бензол и его гомологи в больших количествах получают из нефти и каменноугольной смолы, образующейся при сухой перегонке каменного угля (коксование). Сухая перегонка производится на коксохимических и газовых заводах.

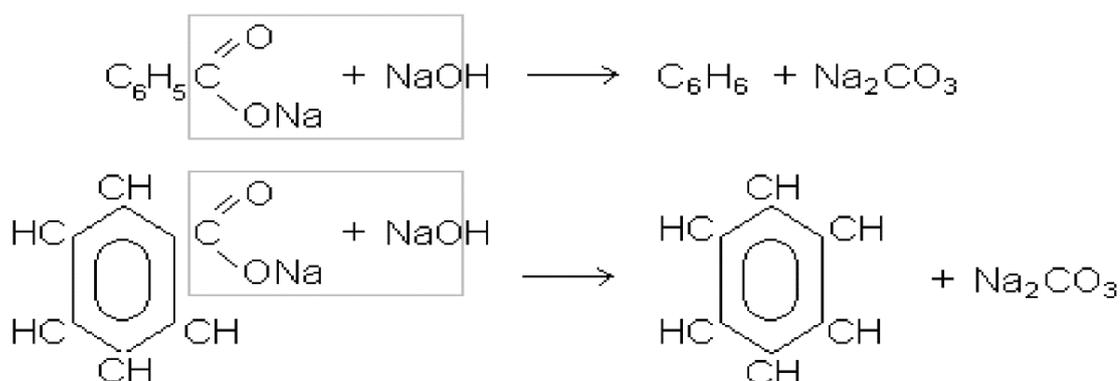
В промышленности для получения бензола используют алканы и циклоалканы:



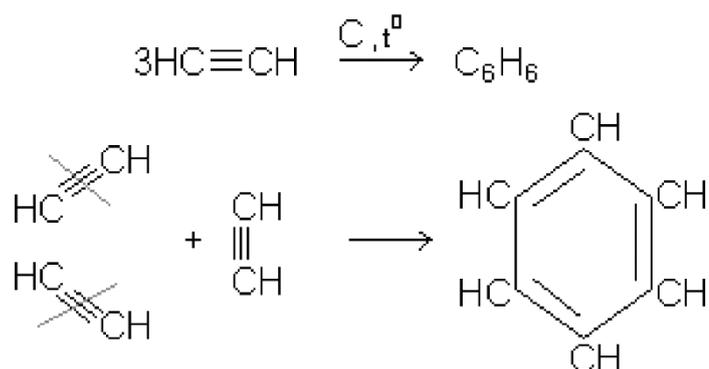
3. Синтез из ароматических углеводородов и галогенопроизводных жирного ряда в присутствии катализаторов (синтез Фриделя-Крафтса).



4. Синтез из солей ароматических кислот



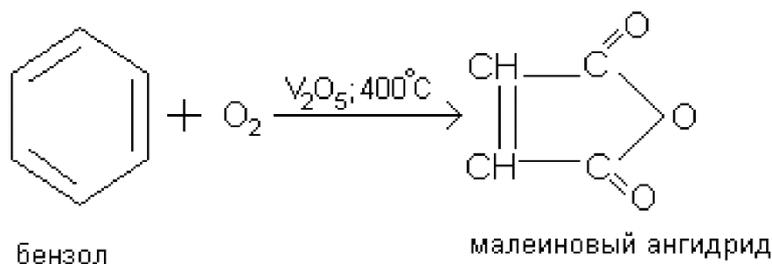
5. Синтез из ацетилена. Реакция происходит при пропускании ацетилена над активированным углем при 600°C.



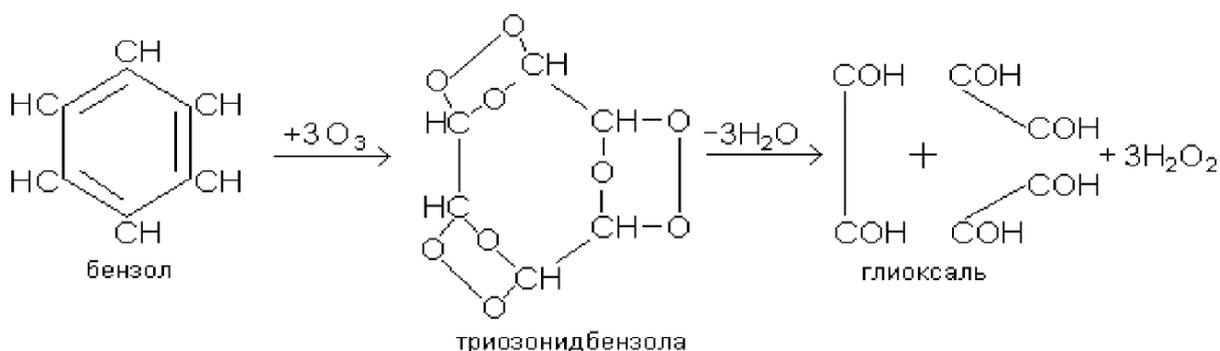
Химические свойства.

Реакции электрофильного обмена в ароматических производных: сульфонирование, нитрование, галогенирование, алкилирование, ацилирование. Механизмы радикальных, электрофильных и нуклеофильных реакций на ароматическое ядро и боковые цепи. Промышленный синтез на основе ароматических углеводородов, бензола, толуола и ксилола.

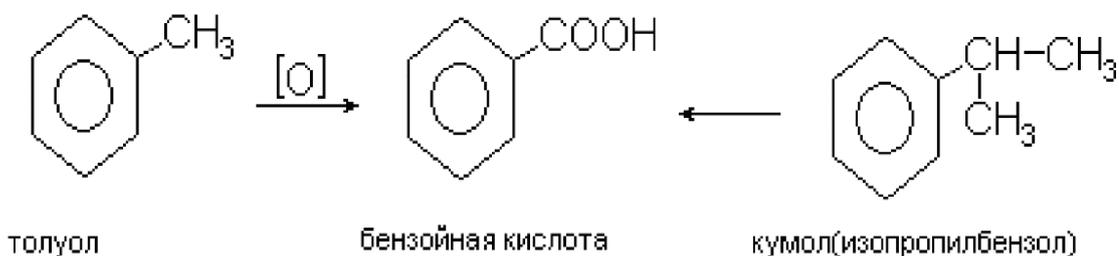
катализатора пятиоксида ванадия (V_2O_5) при температуре 400°C получается малеиновый ангидрид (промышленный способ):



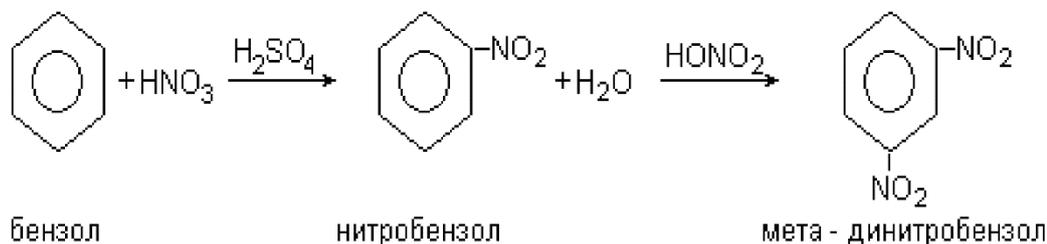
Подобно другим непредельным соединениям, бензол присоединяет озон, причем дает триозонид – чрезвычайно взрывчатое вещество. Под действием воды триозонид разрушается и образуется диальдегид – глиоксаль.



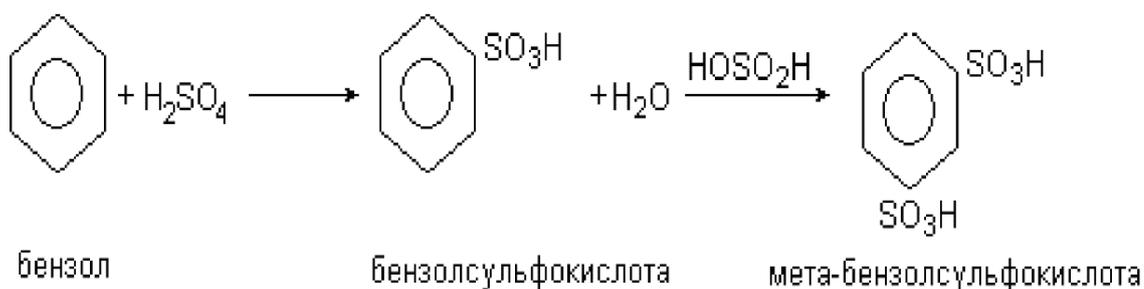
При действии окислителей на гомологи бензола окислению подвергаются боковые цепи – алкильные радикалы. Какой бы сложности ни была цепь, она под действием сильных окислителей разрушается, за исключением ближайшего к ядру атома углерода, который окисляется в карбоксильную группу. Гомологи бензола с одной боковой цепью дают одноосновную кислоту – бензойную:



б) нитрование. Бензол очень медленно реагирует с концентрированной азотной кислотой даже при сильном нагревании. Однако при действии нитрующей смеси (смеси концентрированных азотной и серной кислот) реакция нитрования проходит достаточно легко:

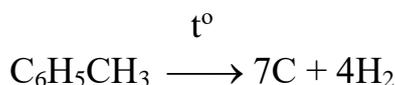


в) сульфирование. Реакция легко проходит под действием «дымящей» серной кислоты (олеума):



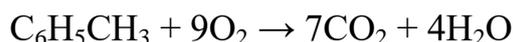
Эти три реакции отличают ароматические углеводороды от углеводородов других классов.

3. Термическое разложение.



4. Реакции окисления.

Полное окисление – горение.

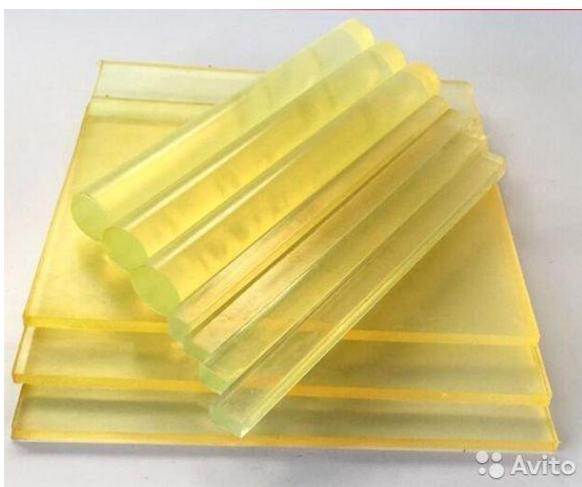


Применение.

Бензол и другие ароматические углеводороды широко используются как сырье для производства лекарств, красителей, пластмасс, ядохимикатов. А также используется как исходный продукт для получения различных ароматических соединений – нитробензола, хлорбензола, анилина, фенола, стирола и т.д., применяемых в производстве лекарств.

Этилбензол является важным нефтехимическим продуктом, основной объем которого используется для производства стирола. Более 65% производимого стирола в свою очередь используется для производства полистирола. Оставшаяся часть используется в производстве акрилонитрил-бутадиен-стирола (АБС) и стирол-акрилонитрила (САН), ненасыщенных полиэфиров и стирол-бутадиенового каучука.

Бутадиен-стирольный каучук



Нитробензол является полупродуктом для получения анилина, который используется для производства метилдиизоцианатов, из которых получают полиуретаны. Анилин также используется при производстве искусственных каучуков, гербицидов и красителей.

Бензол также используется для получения малеинового ангидрида, является сырьем для производства синтетических волокон, каучуков, пластмасс. Применяется как компонент моторного топлива для повышения октанового числа, как растворитель и экстрагент в производстве лаков, красок, поверхностно-активных веществ.

Толуол (метилбензол) применяется для получения взрывчатых веществ, сахарина (имид 2-сульфобензойной кислоты), бензойной кислоты. Используется в органическом синтезе как исходное вещество многих синтезов, так и в качестве растворителя.



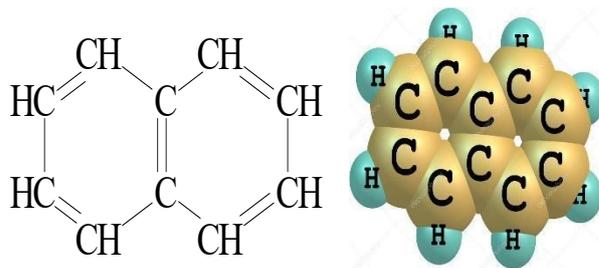
Ксилолы. До недавнего времени в лабораторной практике и технике применялась смесь трех изомерных ксилолов, получавшихся при разгонке углеводородных фракций каменноугольной смолы. Такая смесь с т. кип. 138-142⁰С используется главным образом как растворитель и как компонент моторного топлива (октановое число более 120). В последние десятилетия получили широкое применение отдельные изомерные ксилолы, (как исходное сырье в производстве синтетического волокна лавсан (терилен)).

VI.2. Конденсированные циклические системы

Нафталин. Часто встречается случай, когда два или более бензольных кольца соединены друг с другом настолько прочно, что практически

возникает новое ядро. В этом случае атомы одного бензольного кольца принадлежат одновременно и другому. Тогда говорят о конденсированных циклических системах.

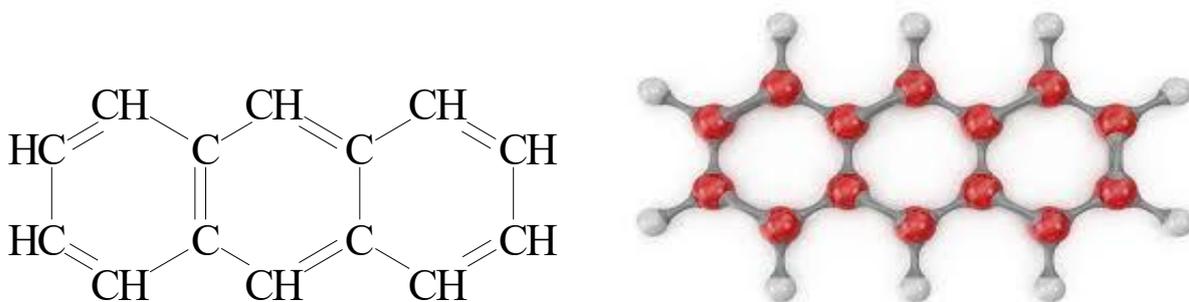
Простейший представитель – углеводород **нафталин** $C_{10}H_8$. Молекулярная формула нафталина была впервые установлена А.А. Воскресенским:



Нафталин – твердое горючее кристаллическое вещество с характерным запахом; летуч и легко возгоняется. В воде нафталин нерастворим, хорошо растворим в спирте, эфире, бензоле. Нижний концентрационный предел распространения пламени паров нафталина 0,9% (объемных) или 8 г/м³. При концентрации пыли нафталина 200 г/м³ максимальное давление взрыва составляет 440 кПа. Нафталин склонен к тепловому и химическому самовозгоранию.

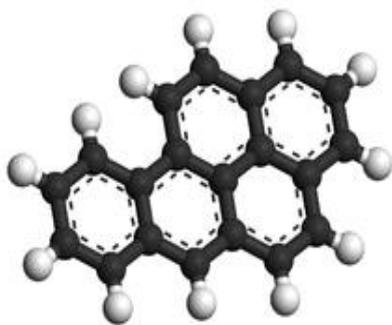
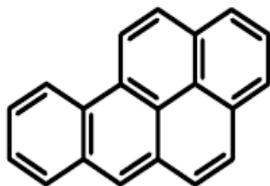


Простейшая конденсированная система из трех колец – антрацен $C_{14}H_{10}$



Наряду с нафталином, антраценом в каменноугольном дегте содержится большое число других углеводородов с конденсированными циклами. Установлено, что все конденсированные ароматические системы являются сильными канцерогенами. Эти соединения образуются в результате

горения, неполного горения органических веществ. Угlistые остатки (сажа) представляют собой сложные соединения такого типа. В значительном количестве эти соединения входят в состав дыма, конденсируясь на частичках сажи.



Одним из веществ, обладающим сильным канцерогенным действием, является **3,4-бензпирен**. Бензпирен встречается в каменноугольной смоле. Еще в 1914 году было установлено, что он может вызывать рак кожи у мышей. Структура этого соединения была установлена в 1930 году в Англии.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

И ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Напишите возможные структурные формулы, соответствующие углеводороду C_6H_6 , и объясните, как можно обосновать истинную формулу бензола.
2. Отличаются ли углеродные связи в бензоле от простых и двойных связей?
3. Сколько π -связей образует каждый атом углерода в молекуле бензола? Сколько всего σ -связей имеется в ней?
4. В каком состоянии находятся атомы углерода в молекуле бензола? Ответ обоснуйте.
5. Объясните, какая схема на рис.29. верно отображает расположение π -электронного облака в молекуле бензола.

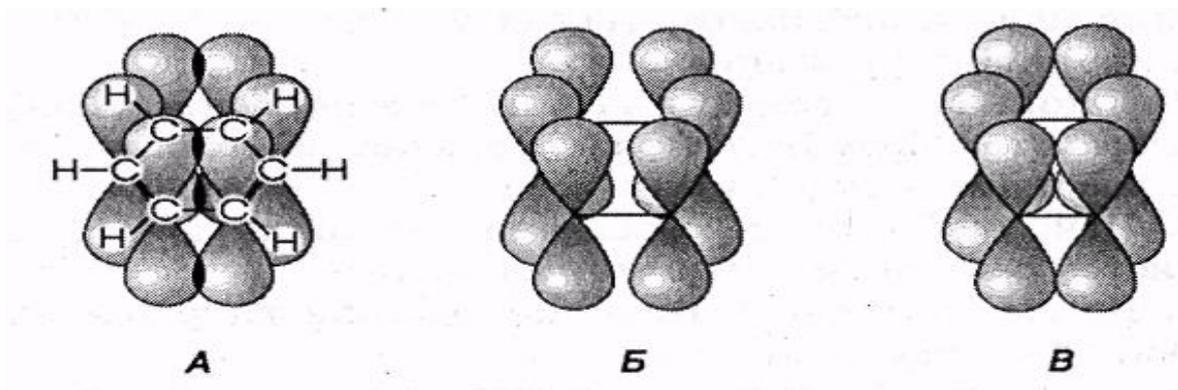
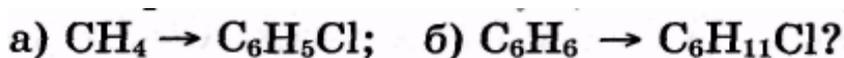


Рис.29.

6. В чем сходство и различие в строении бензола и графита? Ответ обоснуйте.

7. Каким образом можно осуществить следующие превращения:



8. Какая масса бензола потребуется для получения 738 г нитробензола, если его практический выход составляет 92% от теоретического?

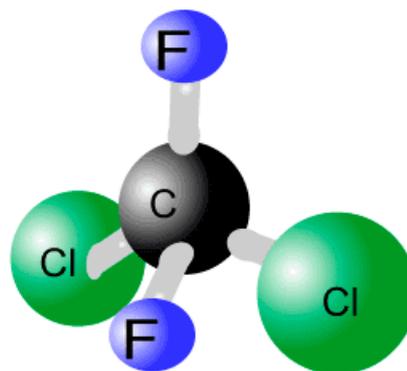
9. Практический выход при тримеризации ацетилена составляет 28% от теоретического. Какую массу ацетилена следует взять для получения бензола: а) 1 кг; б) 1 моль?

10. Тепловой эффект горения бензола 3267,7 кДж/моль. Составьте термохимическое уравнение горения бензола.

Глава VII. МОНО-, ДИ- И ПОЛИГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ АЛИФАТИЧЕСКОГО И АРОМАТИЧЕСКОГО РЯДА

Галогенопроизводные

углеводородов являются продуктами замещения атомов водорода в углеводородах на атомы галогенов: фтора, хлора, брома или йода.



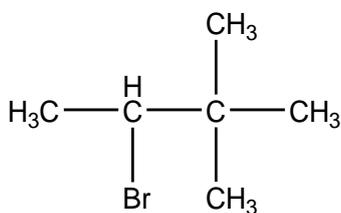
Галогенопроизводные можно рассматривать как продукты замещения в углеводородах одного или нескольких атомов водорода атомами галогенов. Галогенпроизводные делят на две подгруппы в зависимости от того, производят их от насыщенных или ненасыщенных углеводородов. В соответствии с этим могут существовать предельные и непредельные моно- и полигалогенопроизводные.

В пределах каждой подгруппы в зависимости от наличия одного, двух, трех и т.д. атомов галогена различают моногалогенпроизводные, дигалогенпроизводные, тригалогенпроизводные и т.д.

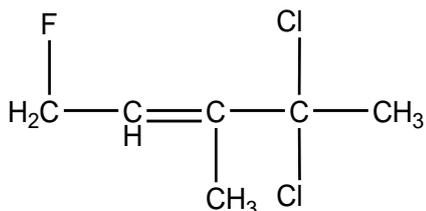
По номенклатуре ИЮПАК нумеруют атомы углерода в наиболее длинной цепи, начиная с того конца, к которому ближе стоит галоген; положения ответвлений углеродной цепи (радикалов), а также положение галогена обозначают соответствующими цифрами; называют после соответствующих цифр галогены и имеющиеся радикалы, а затем основную (пронумерованную) цепь углеводорода, от которого производят данное соединение.

CH_3Cl хлорметан

$\text{ClCH}_2 - \text{CH}_2\text{Cl}$ 1,2-дихлорэтан



2,2-диметил-3-бромбутан

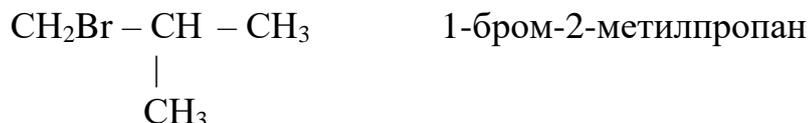


3-метил-1-фтор-4,4-дихлорпент-2-ен

Некоторые галогенпроизводные имеют еще тривиальные наименования: CHCl_3 хлороформ; CHI_3 йодоформ; CCl_4 четыреххлористый углерод.

Изомерия.

Изомерия углеродной цепи



Изомерия положения галогена



VII.1. Моногалогенопроизводные предельных углеводородов

Моногалогенопроизводные предельных углеводородов носят название галогеналкилов. Их общая формула $\text{C}_n\text{H}_{2n} + \text{Гал}$. В зависимости от положения атома галогена, характера атома углерода, с которым атомы галогена связаны, различают первичные, вторичные и третичные галогенопроизводные: первичные: $\text{R}-\text{CH}_2-\text{Cl}$; вторичные: $\text{R}_2-\text{CH}-\text{Cl}$; третичные: $\text{R}_3\text{C}-\text{Cl}$ — галогеналкилы.

Изомерия. Номенклатура.

Изомерия галогенопроизводных зависит от строения углеводородного скелета и положения атома галогена в цепи. Следовательно, галогенопроизводные имеют большее число изомеров, чем предельные углеводороды. Изомерия начинается с третьего члена ряда.

Названия галогенопроизводных по систематической номенклатуре образуют из названий соответствующих им предельных углеводородов, добавляя название галогена с цифрой, указывающей его положение в цепи.

Простейшие галогенопроизводные называют по входящим в них радикалам:

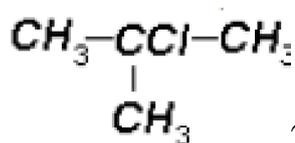


$\text{CH}_3 - \text{CHCl} - \text{CH}_3$ 2-хлорпропан, хлористый изопропил, или хлористый вторичный пропил

$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{Cl}$ 1-хлорбутан, хлористый бутил

$\text{CH}_3 - \text{CHCl} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ 2-хлорбутан, хлористый вторичный бутил

$\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CH}_2 - \text{Cl}$ 1-хлор-2-метилпропан, хлористый изобутил



2-хлор-2-метилпропан, хлористый третичный бутил

Способы получения.

Моногалогенопроизводные получают из предельных углеводородов реакцией замещения, из олефинов — присоединением галогеноводородов, из спиртов — реакцией с галогеноводородами и галогенидами фосфора.

1. Получение моногалогенопроизводных из предельных углеводородов реакцией замещения атомов водорода галогенами — наиболее важный технический метод.

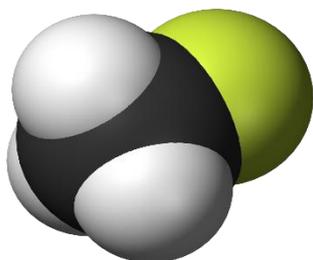
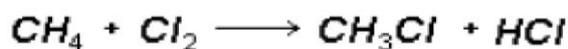


Рис.30. Модель монохлорметана

Особенности реакции замещения водорода атомами галогена были подробно рассмотрены при изучении химических свойств предельных углеводородов:



Хлористый метил



Хлористый метилен



Хлороформ
(трихлорметан)

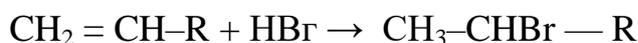


Четыреххлористый углерод
(тетрахлорметан)

Следует отметить, что в органической химии ярко выражена взаимосвязь различных ее разделов. Одни и те же реакции на протяжении всего курса приводятся в одних случаях как характеризующие свойства данного класса соединений, а в других – как метод получения другого класса веществ.

2. Присоединение галогенопроизводных к олефинам (алкенам). Опять мы возвращаемся к свойствам, в этот раз олефинов, и вспоминаем правило В.В. Марковникова.

«При присоединении галогеноводородов к несимметричным олефинам водород присоединяется к более гидрогенизированному атому углерода, а галоген – к другому, связанному с первым двойной связью, т.е. менее гидрогенизированному».



пропилен

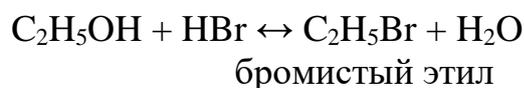
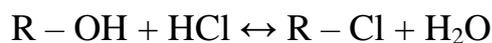
2-бромпропан

(хлористый изопропил)

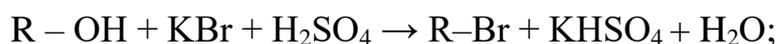
Присоединение галогеноводородов к олефинам идет обычно на холоду. Этот способ особенно удобен для получения моногалогенопроизводных, так как реакция не сопровождается образованием побочных продуктов – полигалогенопроизводных, как это происходит при использовании первого метода.

3. Очень часто галогенопроизводные получают замещением гидроксильной группы спиртов галогеном:

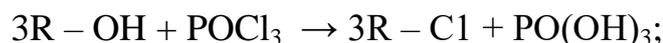
а) действием галогеноводородов



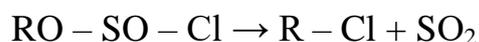
или



б) галогенидов фосфора



в) хлористого тионила



При работе с PCl_3 в качестве побочного продукта образуется сложный эфир $P(OR)_3$.

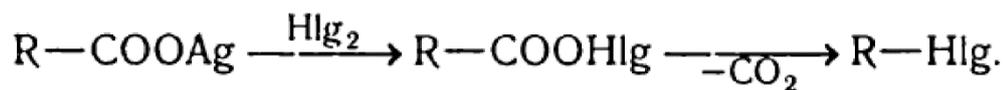
Галогениды фосфора иногда получают непосредственно в реакционной системе взаимодействием красного фосфора с бромом или иодом.

Легче всего замещается галогеном гидроксил у третичного атома углерода. В этом случае часто достаточно взболтать спирт с концентрированной галогеноводородной кислотой. В первичных спиртах гидроксил при действии галогеноводородов замещается только в присутствии катализаторов: кислот, галогенидов цинка и т.д.

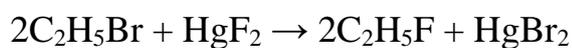
Применение хлористого тионила $SOCl_2$ для получения хлоралкилов особенно удобно, так как все побочные продукты этой реакции – растворимые в воде газы, которые легко отделяются от полученного галогеналкила.

4. Моногалогенопроизводные получают действием галогенов на сухие серебряные соли карбоновых кислот. При этом углеродная цепь

укорачивается на один углеродный атом:



Фтористые алкилы получают обменной реакцией из хлористых, бромистых или иодистых алкилов действием фторидов Hg, Ag, Co, Sb и др. Например:



Реакции между хлористыми и бромистыми алкилами и KF в обычных условиях не проходят. Однако их можно провести взаимодействием KF с галогеналкилами в бензоле в присутствии краун-эфира – 8-краун-6. С хорошим выходом и в мягких условиях обменные реакции можно проводить с помощью ионообменных смол.

Физические свойства.

Физические свойства галогенопроизводных зависят от природы галогена, состава и строения углеводородного радикала.

При обычных условиях фтористые метил, этил, пропил и бутил, хлористые метил и этил, бромистый метил являются газами. Все остальные галогеналкилы – жидкости, высшие представители – твердые вещества.

Температура кипения галогеналкилов с одинаковым углеродным скелетом возрастает от фтористых к иодистым алкилам; при одном и том же числе углеродных атомов температура кипения ниже всего у третичных галогеналкилов.

Плотность галогеналкилов возрастает при переходе от фтористых к иодистым. Низшие галогеналкилы обладают сладковатым запахом. Они практически нерастворимы в воде, но хорошо растворяются в органических растворителях и сами являются растворителями.

Галогеналкилы обладают значительной полярностью.

В ИК-спектрах полоса валентных колебаний связи C – F находится в области длин волн 1000-1350 см^{-1} , связи C – Cl около 600-800 см^{-1} .

Галогензамещенные алифатических углеводородов имеют характерный запах и многие из них обладают наркотическим действием. Они почти нерастворимы в воде, но очень легко растворяются в органических растворителях, таких как спирт, эфир и др.

Температура кипения и плотность фтористых, хлористых, бромистых и иодистых соединений возрастает с повышением атомной массы галогена, т.е. наиболее низкую температуру кипения и плотность имеют фтористые, а наиболее высокую – хлористые.

Моногалогенпроизводные (хлористые и бромистые) горят характерным пламенем с зеленой каймой, трех- и четырехгалогенпроизводные метана (CHCl_3 и CCl_4) не горят.

Галогензамещенные метана и этана (в которых все атомы водорода замещены на галогены) носят название хладоны (фреоны, галоны).

Эти соединения в 5 – 9 раз тяжелее воздуха и в 1,5 – 2 раза тяжелее воды. Это бесцветные или желтоватые жидкости, малорастворимые в воде и хорошо растворимые в органических растворителях. Легколетучи – температура кипения этих соединений от -58°C до 50°C ; имеют низкие температуры замерзания до -115°C ; обладают высокой смачивающей способностью и низкой коррозионной активностью; диэлектрики.

Химические свойства.

Галогеналкилы – один из наиболее реакционноспособных классов органических соединений. С их помощью вводят в различные органические соединения алкильные радикалы, т.е. они являются алкилирующими реагентами. Наиболее характерны для них реакции нуклеофильного замещения (S_N), а также отщепления (E).

При нуклеофильном замещении нуклеофил атакует молекулу, предоставляя для образования новой связи свои электроны. Электроны разрывающейся связи уходят вместе с освобождающимся ионом. Такие реакции идут только в жидкой фазе, обычно в растворах. В газовой фазе они

идти могут, так как диссоциация, например, связи C – Cl требует затраты более 921,1 кДж/моль. В жидкой фазе затрата энергии на диссоциацию значительно ниже (около 251,2 кДж/моль) благодаря выделению теплоты гидратации (сольватации) ионов.

Скорость замещения атомов галогенов в галогеналкилах весьма различна и в значительной степени зависит от строения радикалов, с которыми связан атом галогена, а также от природы галогена, нуклеофила и растворителя. Заключение о влиянии строения радикала на скорость нуклеофильного замещения можно сделать, сравнивая относительные скорости гидролиза галогеналкилов в присутствии гидроксильных ионов (80%-ный этанол при 55°C) (табл.19):

Таблица 19.

Скорость замещения атомов галогенов в галогеналкилах

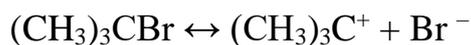
Бромистый алкил	CH ₃ Br	C ₂ H ₅ Br	(CH ₃) ₂ CHBr	(CH ₃) ₃ CBr
Относительная скорость гидролиза	2140	171	5	1010

В случае бромистого метила и бромистого этила скорость гидролиза пропорциональна концентрации как гидроксильных ионов, так и галогеналкила (реакция нуклеофильного замещения второго порядка S_N2). Для бромистого изопропила нельзя установить простое математическое соотношение между концентрацией реагентов и скоростью реакции. В случае третичного бромистого бутила скорость реакции зависит только от концентрации галогеналкила и не зависит от концентрации гидроксильных ионов (реакция нуклеофильного замещения первого порядка S_N1).

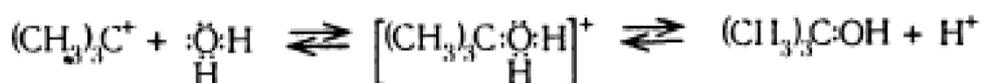
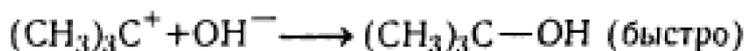
Это можно объяснить, допустив, что замещение при углеродном атоме может происходить двумя различными путями, причем в определенных условиях могут иметь место одновременно оба процесса.

1. Гидролиз третичного бромистого бутила проходит по механизму S_N1. Это двухстадийный процесс. Первая стадия – обратимая диссоциация

галогеналкила на ионы (мономолекулярная реакция):



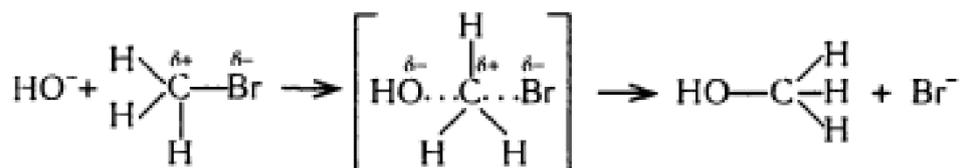
Диссоциация идет медленно с образованием интермедиата – карбениевого катиона, который далее быстро реагирует с молекулами растворителя или реагента, способными давать пару электронов для заполнения вакантной орбитали углеродного атома:



Скорость реакции в целом определяется скоростью наиболее медленного процесса, т.е. скоростью диссоциации, и потому весь процесс замещения проходит в соответствии с кинетическим уравнением реакции первого порядка.

В случае бромистого метила реакция имеет совершенно другой одностадийный механизм – S_N2.

Гидроксильный ион атакует молекулу бромистого метила, вытесняя бром в виде иона, причем разрыв связи углерод – галоген и образование новой связи углерод – кислород происходит одновременно:



Реакция идет через переходное состояние, в котором связь углерод — галоген удлинена и ослаблена, в то время как связь углерод — кислород образовалась только частично.

В представлениях теории МО переходное состояние при бимолекулярном нуклеофильном замещении возникает в результате перекрывания высшей занятой орбитали нуклеофила и низшей вакантной орбитали реагирующей молекулы.

В переходном состоянии орбитали нуклеофила и уходящей группы

перекрываются с противоположными долями одной и той же 7-орбитали углеродного атома реакционного центра, находящегося в состоянии sp -гибридизации. Такое состояние возможно только на максимуме кривой потенциальной энергии и ни в коем случае не может рассматриваться как промежуточное соединение – интермедиат. При переходе с потерей энергии к химическому соединению одна из групп должна уйти, так как атом углерода не может иметь более четырех заместителей и, следовательно, удерживать более 8 электронов.

Атака в принципе может осуществляться тремя способами: с тыла, с фронта и латеральная (боковая). Вычисления, основанные на физической теории, показывают, что энергия образования переходного состояния является наименьшей, когда нуклеофильный ион (или молекула) атакует реагирующую молекулу с противоположной стороны (с тыла) по отношению к замещаемой группе (галогену).

В реакциях гидролиза, проходящих по этому механизму, скорость пропорциональна концентрации галогеналкила и реагента, вызывающего гидролиз. Весь процесс хорошо описывается уравнением второго порядка и обозначается S_N2 (замещение нуклеофильное, бимолекулярное).

По мономолекулярному механизму наиболее легко реагируют третичные, по бимолекулярному — первичные галогенопроизводные.

По способности к замещению галогены располагаются в ряд $I > Br > Cl$, совпадающий с рядом увеличения основности.

Нуклеофильная активность реагентов увеличивается в ряду $H_2O < Cl^- < Br^- < OH^-$. Этот ряд не совпадает с ростом основности соответствующих реагентов* (*основность определяется константой кислотно-основного равновесия, нуклеофильность определяется константой скорости соответствующих реакций, следовательно, это кинетический фактор).

По отношению к изменению природы растворителя особенно чувствительны реакции типа S_N1 , так как сама возможность подобных

реакций определяется ионизирующей способностью растворителей.

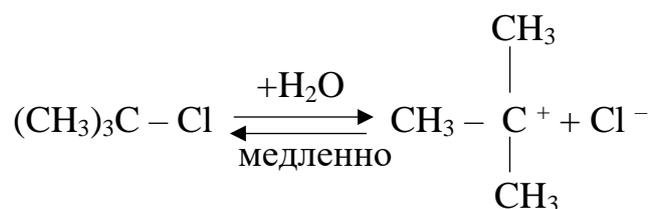
В реакциях, протекающих по механизму S_N1 , при нейтральном субстрате скорость возрастает с увеличением полярности растворителя. В протонных растворителях они идут быстрее, чем в апротонных. В реакциях, протекающих по механизму S_N2 , увеличение полярности растворителей ведет к уменьшению скорости реакции, за исключением реакций нейтральных веществ с нейтральными нуклеофилами, когда скорость сильно возрастает.

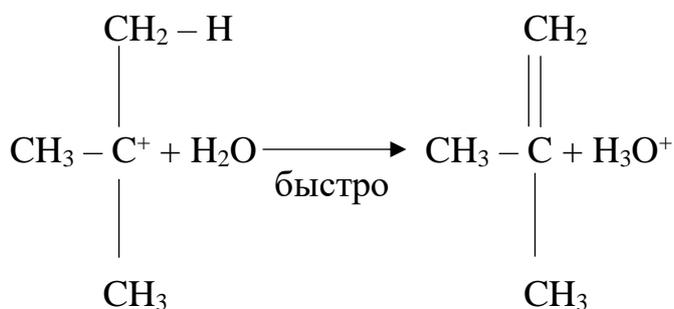
Механизмы замещения S_N1 и S_N2 в жирном ряду преобладают, однако известны и другие механизмы, например тетраэдрический, отщепления – присоединения. Они рассмотрены в других разделах.

В каждом отдельном случае в зависимости от природы субстрата, нуклеофила, уходящей группы и условий реакции осуществляется тот механизм, который требует меньшей энергии активации, т.е. обуславливает большую скорость реакции.

Галогенопроизводные способны также отщеплять галогеноводороды с образованием олефинов, т.е. выступать в реакции α -элиминирования. Наиболее часто элиминирование в растворах проходит по ионным механизмам $E1$ и $E2$.

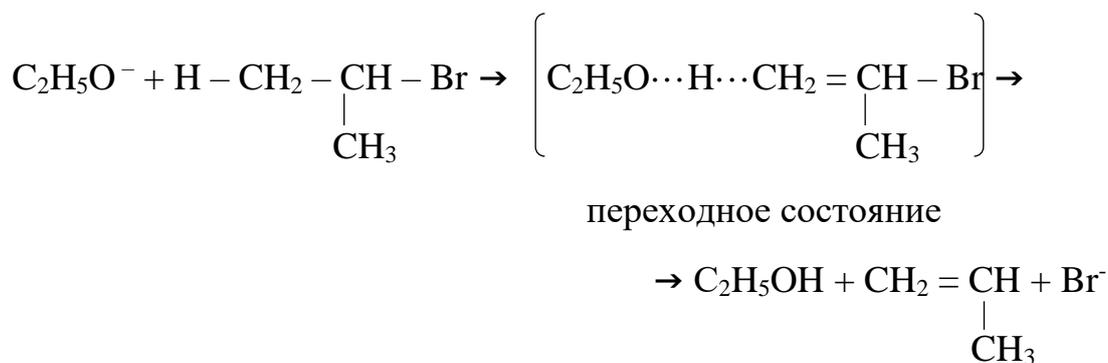
Реакции, протекающие по $E1$ -механизму, не требуют присутствия каких-либо реагентов, но необходим ионизирующий растворитель. Стадией, определяющей скорость реакции, является образование интермедиата — карбениевого иона, который переходит в стабильное соединение (олефин), отщепляя протон:





Реакции отщепления типа E1 обычно сопровождаются реакциями замещения S_N1. Разветвленность алкильной группы благоприятствует увеличению выхода олефина.

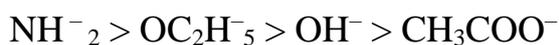
Реакции отщепления, протекающие по бимолекулярному механизму E2, требуют присутствия основания. Отрыв протона и потеря галогена происходят одновременно (без образования промежуточного соединения) через переходное состояние, в котором нуклеофильный реагент образует связь с протоном в той мере, в какой происходит отщепление галогена, например:



Скорость такой реакции пропорциональна концентрации обоих реагентов. Обычно одновременно с отщеплением происходит и нуклеофильное замещение по механизму S_N2.

Если имеется возможность для отщепления галогеноводорода в двух направлениях, образуется преимущественно более разветвленный (энергетически более выгодный) олефин – правило Зайцева.

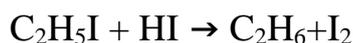
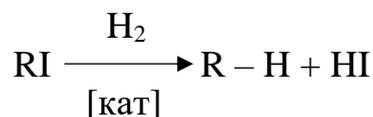
Активность оснований в реакциях, протекающих по механизму E2, изменяется в том же направлении, что и их сила:



При обоих механизмах скорость отщепления галогеноводородов убывает в ряду: третичные > вторичные > первичные и I>Br>Cl.

Рассмотрим отдельные реакции галогенопроизводных.

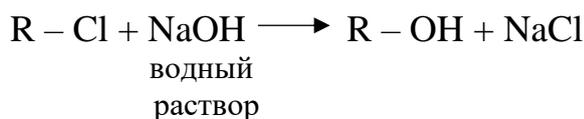
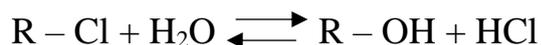
2. При каталитическом гидрировании галогеналкилов или действии на них водорода в момент выделения, а также иодоводорода происходит замещение атома галогена водородом:



3. Действуя раствором соли галогеноводородной кислоты в спирте или ацетоне на галогенопроизводные, можно заменить один галоген другим. А если заменяют хлор бромом или иодом, то следует вести реакцию с солями щелочных металлов, хлориды которых хуже растворимы, чем бромиды и иодиды. При замещении галогена с большей атомной массой галогеном с меньшей атомной массой следует применять соли серебра, так как иодид серебра менее растворим, чем бромид и особенно хлорид:



4. Большое значение (для получения спиртов из углеводородов) имеет реакция галогеналкилов с водой (гидролиз). Гидролиз ведут в присутствии едких щелочей или карбонатов щелочных металлов при нагревании, иногда при температуре выше температуры кипения воды (в автоклаве):



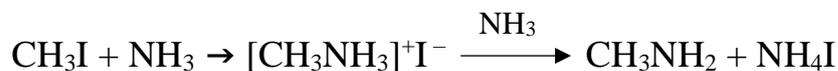
5. При действии на галогеналкилы алкоголятов образуются простые эфиры:



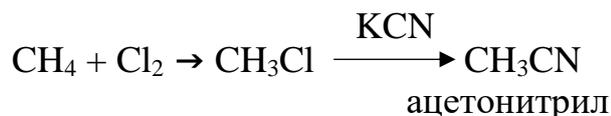
диэтиловый эфир

Кроме того, в больших или меньших количествах образуются непредельные углеводороды.

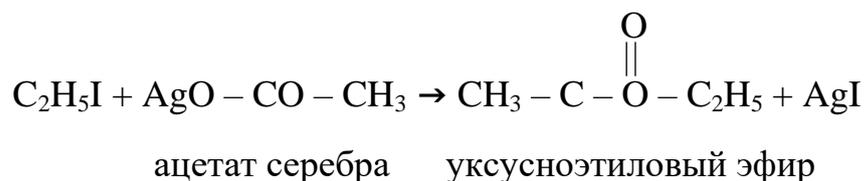
6. При взаимодействии с аммиаком и аминами галогеналкилы алкилируют их с образованием соответствующих первичных, вторичных или третичных аминов, а также солей аммониевых оснований. Приведем здесь только реакцию образования первичного амина:



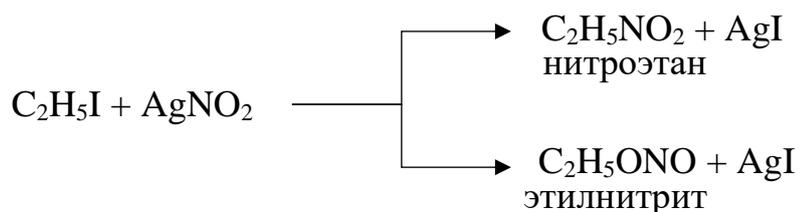
7. Реакцией галогеналкилов с солями синильной кислоты получают цианистые алкилы (нитрилы) и изонитрилы. Пользуясь этой реакцией, можно перейти от предельных углеводородов к карбоновым кислотам:



8. При нагревании с солями органических кислот галогеналкилы дают сложные эфиры:

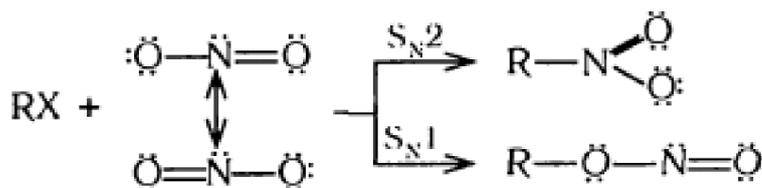


9. При нагревании с нитритом серебра они образуют нитросоединения и эфиры азотистой кислоты:



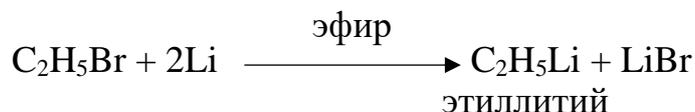
Атакующая в этой реакции нуклеофильная частица — ион NO_2^- проявляет двойственную реакционную способность (амбидентные свойства),

т.е. может присоединять радикал по азоту (механизм S_N2) или кислороду (механизм S_N1):

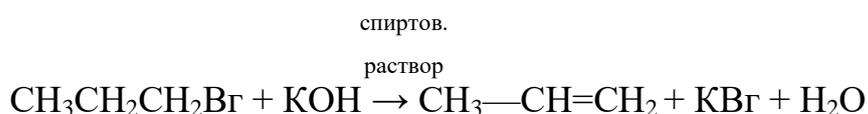


Механизм реакции, а, следовательно, и ее направление сильно зависят от природы растворителя. Сольватирующие растворители (вода, спирты) способствуют образованию эфира.

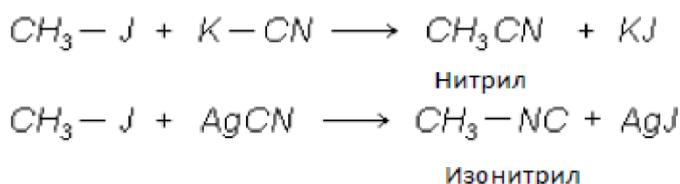
10. При действии на галогеналкилы многих металлов галоген замещается металлом. Это наиболее важный метод синтеза металлоорганических соединений. Например:



11. При действии спиртового раствора едких щелочей или органических соединений (хинолин, диметиланилин) галогеналкилы отщепляют галогеноводород и дают олефины. Например:



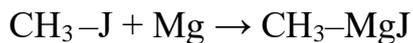
12. Действием цианидов получают нитрилы или изонитрилы:



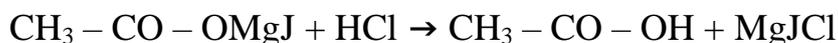
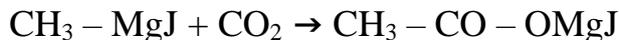
13. При действии металлов (Zn, Mg) получаются металлоорганические соединения.

Особый интерес представляет действие магния на галогеноводороды в присутствии безводного диэтилового эфира с получением растворов,

содержащих смешанные магнийорганические соединения – Гриньяровские реактивы.



14. Такие растворы применяются для многих синтезов. Например:



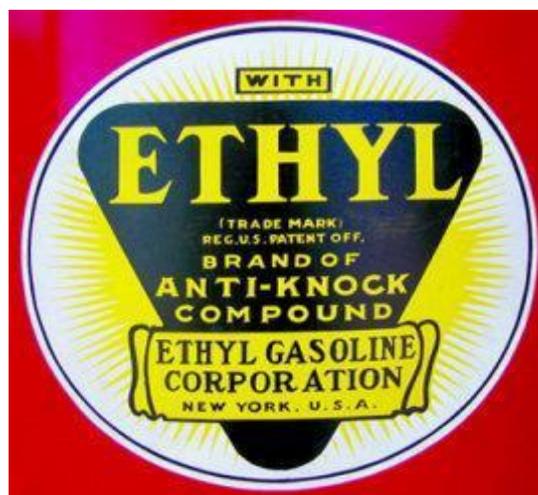
уксуная кислота

Применение.

В технике из галогеналкилов наибольшее применение имеют хлористый метил и хлористый этил. Их получают хлорированием соответствующих предельных углеводородов. Хлористый этил получают также присоединением сухого хлористого водорода к этилену в присутствии хлорида железа FeCl_3 .

В химической промышленности *хлористый метил* и *хлористый этил* применяются как алкилирующие средства.

Хлористый этил применяется в больших количествах для получения антидетонатора тетраэтилсвинца (ТЭС), а также в медицине для кратковременного наркоза и для местной анестезии (обезболивания), в частности, в зубоврачебной практике.



Многие галогенпроизводные используются в качестве промежуточных продуктов при синтезах других веществ.



Галогенпроизводные метана и этана – хладоны – используются как эффективные огнетушащие вещества. Они используются для тушения всех классов пожаров, кроме D (горения металлов). Нормативная огнетушащая концентрация минимальна среди всех огнетушащих веществ до $0,37\text{кг/м}^3$.

В качестве обеззараживающего (антисептического) средства с давних времен в зубоврачебной практике и при приготовлении мазей и повязок используется йодоформ CH_3I .

Четыреххлористый углерод CCl_4 широко применяется в качестве растворителя, хорошо растворяющего каучук, жиры, лаки и т.д. Вещество негорючее. В быту применяется для выведения пятен. Тетрахлорметан квалификации «эвс» используется для анализа водных сред на нефтепродукты методом инфракрасной спектроскопии.



Йодоформ – трийодметан, CHI_3 , открыт в 1822г. Йодоформ, в медицинской практике широко используется, преимущественно как наружное средство, вместо йода, вследствие его свойства не



вызывать местного воспаления; менее ядовит сравнительно с йодом. Но так как йодоформ всасывается легко и быстро, то и относительно небольшие дозы его могут уже вызвать смертельное отравление.

Первые симптомы отравления йодоформом сказываются потерей аппетита и ощущением неприятного вкуса. Врачебное достоинство йодоформа главным образом обуславливается его антисептическим действием на раны и язвы без всяких явлений раздражения тканей, его болеутоляющим побочным действием и способностью всасывать продукты выделения. Антисептическое действие йодоформа обуславливается постепенным, но непрерывным освобождением из йодоформа йода; оно наступает не так быстро и непосредственно, как после употребления карболовой кислоты и других антисептических средств, но зато и не так скоро исчезает, как после них. Повязка с йодоформом может в течение весьма продолжительного времени оставаться асептической.

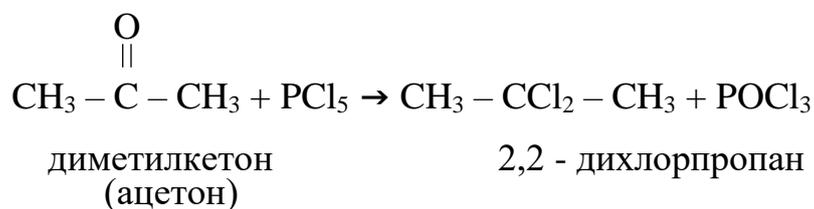
VII.2. Ди- и полигалогенопроизводные предельных углеводов

Ди- и полигалогенопроизводные могут иметь одинаковые или разные атомы галогенов у одного и того же или различных атомов углерода.

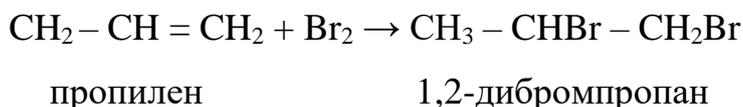
Изомерия. Номенклатура.

Галогенопроизводные с атомами галогена у одного и того же атома углерода называются геминальными, с атомами галогена у рядом стоящих атомов углерода – вицинальными.

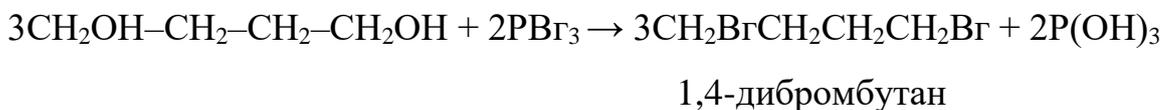
CH_2Cl_2	дихлорметан, хлористый метилен
CHCl_3	трихлорметан, хлороформ
CCl_4	тетрахлорметан, четыреххлористый углерод
$\text{CH}_3 - \text{CHCl}_2$	1,1-дихлорэтан, этилиден*
$\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CH}_2\text{Cl}$	1,2-дихлорэтан, хлористый этилен



3. Вицинальные дигалогенопроизводные можно получить присоединением галогенов к непредельным углеводородам:



4. Ди- и полигалогенопроизводные с атомами галогенов у различных углеродных атомов образуются при действии галогеноводородов, галогенидов фосфора, хлористого тионила на гликоли или другие многоатомные спирты:



Физические свойства.

Ди- и полигалогенопроизводные – тяжелые жидкости или кристаллические вещества. Нерастворимы в воде.

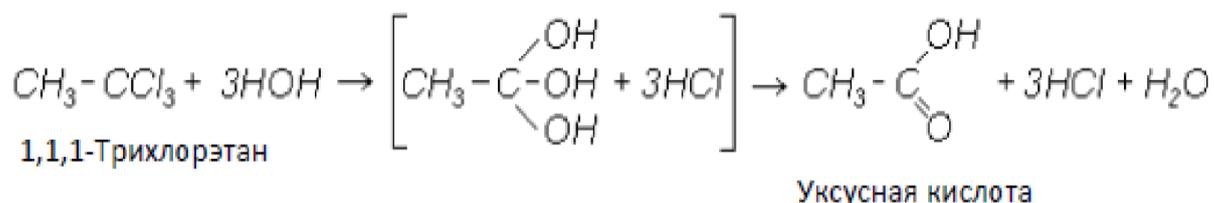
Рост атомного номера галогена ведет к росту температуры кипения галогеналкана. Рост температуры кипения наблюдается при увеличении числа атомов галогена в молекуле галогеналкана. Следует отметить, что фторпроизводные не подчиняются этим закономерностям. Так температура кипения дихлорметана (хлористый метилен, метиленхлорид) CH_2Cl_2 -40°C , а температура кипения дифтордихлорметана CF_2Cl_2 -28°C . Свойства фторметанов иметь аномальные температуры кипения явилось причиной применения фторметанов в качестве фреонов – холодильных жидкостей.

Хлороформ – бесцветная, прозрачная, тяжелая, подвижная, летучая, не воспламеняющаяся жидкость с характерным запахом и жгучим вкусом. Кипит при 61°C . Не смешивается с глицерином, мало растворим в воде.

Реакции во всех случаях идут через ряд стадий:



Диметилкетон
(ацетон)



1,1,1-Трихлорэтан

Уксусная кислота

Отдельные представители. Применение.

Ди- и полигалогенопроизводные находят широкое применение в качестве растворителей, лекарственных средств, мономеров в производстве полимеров, инсектицидов, стимуляторов роста растений и т.д. Наибольшее значение в технике имеют продукты хлорирования метана и этана, а также фторхлориды.

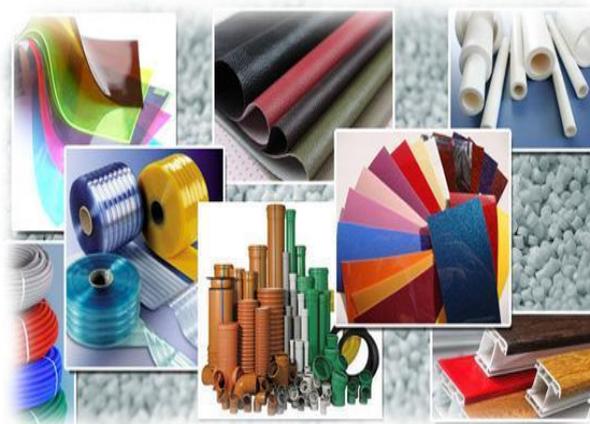
Хлороформ CHCl_3 впервые был синтезирован в 1831 году одновременно Либихом и Субейраном. В 1848 году хлороформ был применен англичанином Симпсоном для наркоза при хирургических операциях. В России был применен знаменитым хирургом Н.И. Пироговым.



Четыреххлористый углерод CCl_4 .

Применяется как негорючий растворитель, в частности, при тушении пожаров, если горят жидкости с плотностью ниже 1 – легче воды. Служит для получения фреона-12.

1,2-дихлорэтан дешевый, но ядовитый растворитель. Исходный продукт для синтеза хлористого винила, используемого в промышленности пластмасс.



Гексахлорэтан применяется как инсектицид (средство борьбы с вредными насекомыми), в качестве глистогонного средства (в ветеринарии), а также для производства дымовых шашек. Также используют в производстве хладона-113, таблеток для дегазации при отливке алюминиевых деталей.

Большое применение в технике охлаждения получили полифторхлоруглеводороды (фреоны). *Фреоны* – очень устойчивые соединения, они не гидролизуются и поэтому не корродируют металл; используются как хладоагенты, как растворители инсектофунгицидов для образования аэрозолей и как промежуточные продукты в синтезе фторпроизводных.





Важное применение получил *фторотан* $CF_3-CHClBr$ – бесцветная тяжелая жидкость с запахом, напоминающим хлороформ. Это одно из самых эффективных средств для общего наркоза. Имеет ряд преимуществ перед хлороформом: мало токсичен, почти не дает стадии возбуждения, наркоз быстро проходит.

Инертные перфторуглеродные жидкости предложено применять в качестве заменителей плазмы крови.

VII.3. Галогенопроизводные непредельных углеводородов

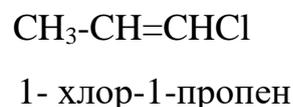
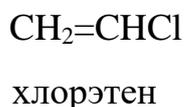
Номенклатура и изомерия галогенопроизводных непредельных углеводородов в принципе не отличаются от номенклатуры и изомерии предельных галогенопроизводных:

Приведем примеры:

$CH_2=CHCl$	хлорэтен, хлористый винил
$CH_2=CCl_2$	1,1-дихлорэтен, хлористый винилиден
$CHCl=CHCl$	1,1-дихлорэтен
$CH_3-CH=CHCl$	1-хлор-1-пропен
$CH_2Cl-CH=CH_2$	3-хлор-1-пропен, хлористый аллил

По своему химическому характеру моногалогидные соединения этиленовых углеводородов могут быть разделены на три класса:

1. Соединения, в которых атом галоида находится при одном из двух атомов углерода, образующих двойную связь:



2. Соединения, в которых атом галоида связан с атомом углерода, соседним с двойной связью; сюда относятся соединения радикала аллила:

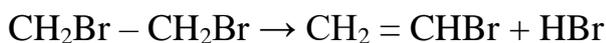


3. Соединения с атомом галоида, находящимся у какого-либо более отдаленного от двойной связи атома углерода; галоид в этих соединениях ведет себя так же, как и в молекулах насыщенных галоидопроизводных.



Для галогенопроизводных первого класса характерна малая реакционная способность атома галогена и двойной связи. Здесь атомы галогена не всегда можно заместить на какие-либо атомы или группы. Реакции присоединения по двойной связи идут очень медленно.

Получают их отщеплением (чаще всего спиртовой щелочью) одной молекулы галоидоводорода от таких насыщенных дигалоидных соединений, в которых атомы галоида находятся или при одном и том же, или при двух соседних атомах углерода, например:

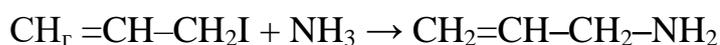


Второй способ получения таких галоидных соединений состоит в присоединении одной молекулы галоидоводородной кислоты к ацетиленовым углеводородам:



ацетилен йодистый винил

В галогенопроизводных второго класса атом галогена легко замещается, вступая в реакции обмена:



2-пропен-1-амин



Галогенопроизводные третьего класса существенно не отличаются по

свойствам от предельных галогенопроизводных, с одной стороны, и от олефинов – с другой.

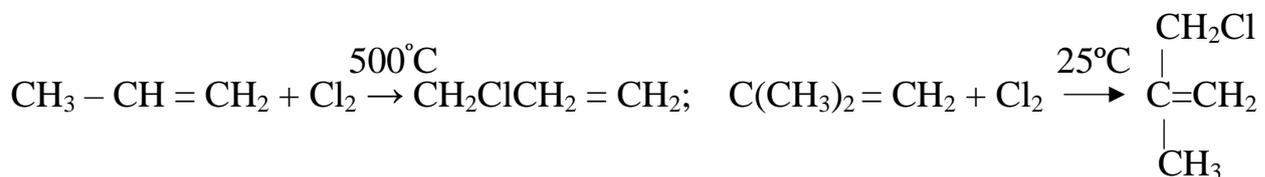
Способы получения.

Для получения непредельных галогенопроизводных могут быть использованы следующие методы.

1. Отщепление галогеноводородов от предельных ди- и полигалогенопроизводных:



2. Прямое галогенирование алкенов обычно проводят при высоких температурах. Для каждого алкена имеется критическая температура, выше которой замещение является главной реакцией. Разветвленные алкены уже при обычной температуре дают продукты замещения аллильного типа:



Физические свойства в гомологическом ряду непредельных галогеноводородов подчиняются обычным закономерностям.

Хлористый аллил – бесцветная жидкость с т.кип. 45°C. Относительная плотность 0,9379 (при 20°C).

Тетрафторэтилен – тяжёлый газ (почти в 3,5 раза тяжелее воздуха), без цвета и запаха.

Химические свойства.

Большой интерес представляют различия в химических свойствах непредельных галогенопроизводных в зависимости от положения атома галогена и двойной связи. По этому признаку все непредельные галогенопроизводные могут быть разделены на три группы: с атомами галогена при углероде с двойной связью (I), с атомами галогена в α-положении к двойной связи (II) и остальные галогенопроизводные с атомом галогена, удаленным от двойной связи (III):



I

II

III

Для галогенопроизводных первой группы характерна малая реакционная способность атома галогена и двойной связи. Здесь атомы галогена далеко не всегда можно заместить на какие-либо другие атомы и группы. Реакции присоединения по двойной связи идут очень медленно.

Взаимное влияние двойной связи и атома галогена объясняется сопряжением между свободными электронами атомов галогена и двойной связью. В результате этого сопряжения связь галогена с углеродом укорачивается: (табл. 20).

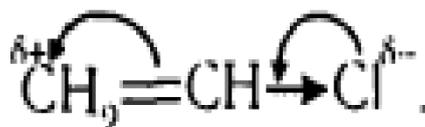


Таблица 20.

Длина связей и дипольные моменты прельных и непределных хлорпроизводных

Вещество	Длина связей, нм			Дипольный момент	
	C-Cl	C=C	C-C	D	Кл·м·10 ⁻³⁰
CH ₃ -CH ₂ -Cl	0,176	-	0,154	2,05	6,85
CH ₂ =CH ₂	-	0,135	-	0	0
CH ₂ =CH-Cl	0,169	0,138	-	1,44	2,95

Применение. Отдельные представители. Наибольшее техническое значение из галогенопроизводных непредельных углеводородов имеют хлористый винил, хлористый аллил, тетрафторэтилен, хлоропрен.

Хлористый винил способен к фотохимической, термической и каталитической полимеризации. Полимеры хлористого винила широко применяются в производстве изоляционных материалов, грампластинок, плащей и других изделий. Получается высокотемпературным хлорированием пропилена. Применяется как исходное вещество для получения аллилового спирта и глицерина.



Хлоропрен – применяется для получения синтетического плохо пропускающего газы каучука, устойчивого к истиранию, огню.

Полимеризация хлоропрена и вулканизация полученного каучука происходят самопроизвольно под влиянием кислорода воздуха.



Тетрафторэтилен – в присутствии пероксидных катализаторов под давлением тетрафторэтилен полимеризуется с образованием продукта с молекулярной массой от 500000 до 2000000, известного под названием **Тефлон**.

Отличительное свойство этого полимера – чрезвычайная химическая инертность. Он устойчив ко всем реагентам, за исключением расплавленных щелочных металлов. Водные щелочи, концентрированные кислоты (H_2SO_4 , HNO_3), пероксид водорода и другие окислители и органические растворители на него не действуют. Он может быть использован в интервале температур от -70 до $+250^{\circ}C$. Из тефлона изготавливают стойкие к действию агрессивных сред детали аппаратуры.

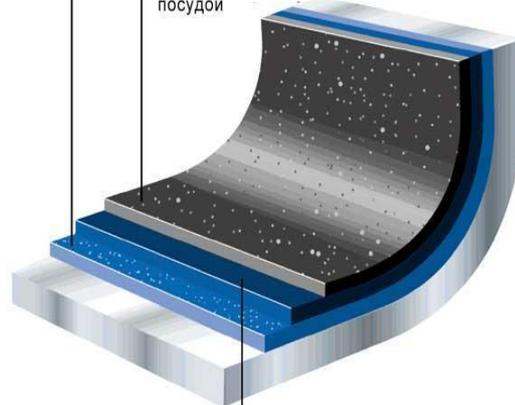
Необычайно высокая биологическая инертность тефлона способствовала его использованию для изготовления искусственных кровеносных сосудов, выпускаемых рядом фирм Европы и США.



Антипригарные многослойные системы Тефлон®

Особо прочный слой обеспечивает длительный срок службы

Уникальный верхний слой обеспечивает эффект неприлипания и легкий уход за посудой



Прочный средний слой препятствует появлению царапин и истирания.

VII.4. Ароматические галогенопроизводные

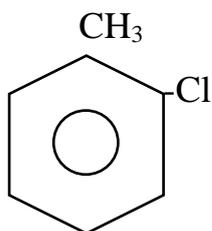
Ароматические галогенопроизводные разделяются по строению, свойствам и методам получения на две группы:

- 1) соединения, содержащие галоген в ядре;
- 2) соединения, содержащие галоген в боковой цепи.

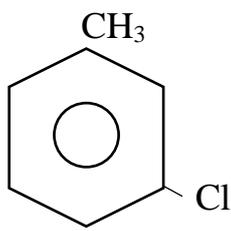
Бензол образует одно моногалогензамещенное, три дигалоген-

замещенных (с одинаковыми галогенами), три тетрагалогензамещенных, одно пента- и одно гексагалогензамещенное.

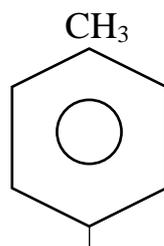
Толуолу отвечают 4 моногалогензамещенных, из которых одно имеет галоген в боковой цепи:



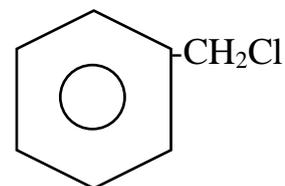
о-хлортолуол



м-хлортолуол



п-хлортолуол



хлористый бензил

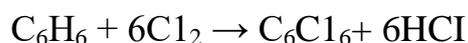
Способы получения.

1. Прямое воздействие галогенов на ароматические углеводороды.

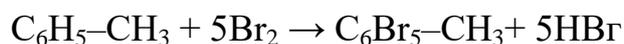
Характер продуктов реакции сильно зависит от условий проведения реакции. При низких температурах, в присутствии катализаторов, галоид замещает водородные атомы бензольного ядра. Обычными катализаторами являются: галоидные соединения металлов, в особенности алюминия и железа, иод, галоидная сера. Подбирая условия реакции и катализатор, можно последовательно заменить все водородные атомы бензольного ядра на хлор и бром. Например, в присутствии бромного железа или иода можно легко получить монобромбензол и дибромбензол:



Самыми сильнодействующими катализаторами являются галоидные соли алюминия, в присутствии которых на галоид замещаются все водородные атомы бензольного ядра, например:



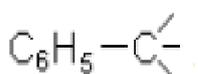
В гомологах бензола с одной боковой цепью в этих условиях замещаются пять атомов водорода бензольного ядра, например:



В углеводородах с двумя боковыми цепями замещаются четыре атома водорода, например из ксилолов $C_6H_4(CH_3)_2$ получают тетрабромксилолы $C_6Br_4(CH_3)_2$.

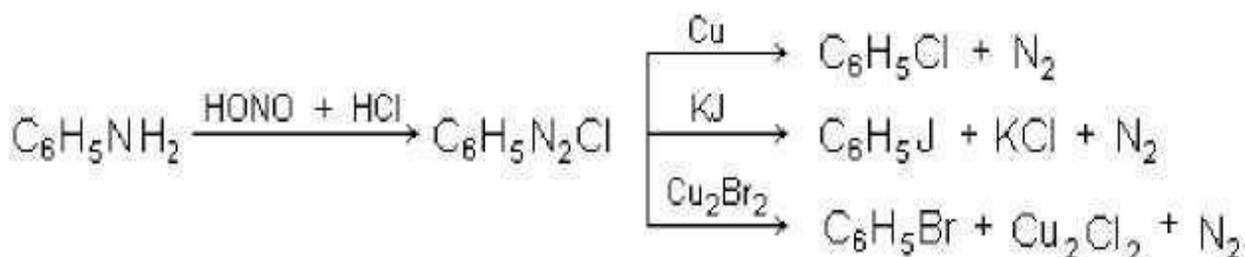
При действии хлора и брома на гомологи бензола в отсутствие катализатора в газовой фазе при повышенной температуре замещение происходит почти исключительно в боковой цепи. Реакция хорошо протекает только на свету (прямые солнечные лучи или яркая лампа). При пропускании хлора в пары кипящего толуола можно последовательно заменить на хлор все три атома водорода метильной группы и получить три соединения: хлористый бензил $C_6H_5-CH_2Cl$; хлористый бензилиден, или бензальхлорид $C_6H_5-CHCl_2$; хлористый бензенил, или бензотрихлорид $C_6H_5-CCl_3$.

Бензилом называется одновалентный радикал $C_6H_5-CH_2$ —, бензилиден — двухвалентный радикал $C_6H_5-CH<$, бензенил — трехатомный радикал

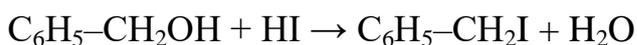


2. Введение галоида путем замены аминогруппы.

Этим способом можно синтезировать те изомеры, которые не удастся получить путем непосредственного действия галоидов на углеводороды.



3. Введение галоида в боковую цепь.



бензиловый спирт бензиловый йодид

(фенилкарбинол) (фенилйодметан)

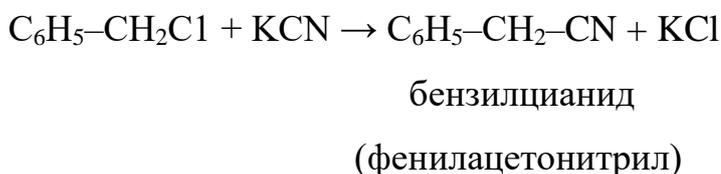
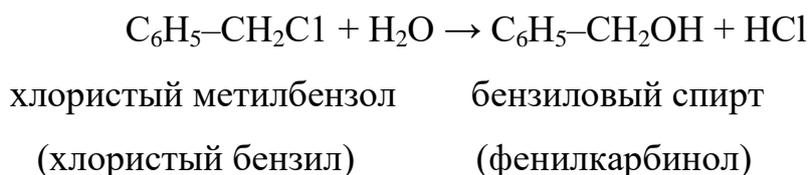
Физические свойства.

Галоидные производные ароматических углеводородов представляют собой жидкости или твердые тела с удельным весом больше единицы,

нерастворимые в воде, легко растворяющиеся в спирте, эфире и бензоле.

Химические свойства.

Соединения, в которых галоид находится в бензольном ядре, по химическим свойствам очень сильно отличаются от соединений, содержащих галоид в боковой цепи. Галоид, находящийся в боковой цепи, обладает не меньшей, а иногда и большей подвижностью, чем в галоидных алкилах, вступая во все свойственные им реакции, например:



Галоген, состоящий в ядре, например, в хлорбензоле $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ и хлортолуоле $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}(\text{CH}_3)$, связан очень прочно.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

И ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Почему в молекуле хлорметана атомы углерода и хлора имеют разные по знаку частичные заряды?
2. Напишите электронные формулы молекул CH_3Cl и CH_4 .
 - а) Как распределяется электронная плотность в этих молекулах?
 - б) Как принято обозначать появившиеся частичные заряды?
3. Напишите электронную формулу молекулы 1-хлорпропана. Как распределяется электронная плотность в молекуле? Изобразите это графически.

4. Назовите следующие галогенопроизводные по международной номенклатуре: а) CH_3CHCl_2 ; б) $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$;
в) $\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{Cl}$; г) $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{CH}_3$.

5. Каким образом можно осуществить следующие превращения:
а) $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$; б) $\text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl}$?

6. Какое вещество – $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ или $\text{CH}_3\text{CHClCH}_3$ – более реакционноспособно и почему?

7. Напишите уравнения реакции полимеризации: а) тетрафторэтилена; б) трифторэтилена.

8. Объясните механизм реакции присоединения на примере взаимодействия этилена: а) с йодоводородом; б) с водой.

9. Установите молекулярную формулу соединения, массовая доля элементов которого составляет: углерода 8% и хлора 92%, а относительная молекулярная масса равна 152.

10. Определите объем хлорметана, образовавшегося при взаимодействии метана с хлором, полученным при реакции 20г раствора соляной кислоты (массовая доля хлороводорода 36,5%) с оксидом марганца (IV).

ГЛОССАРИЙ / GLOSSARY

<p>Алканы (парафины) или предельные углеводороды</p>	<p>углеводороды с общей формулой C_nH_{2n+2}, которые не присоединяют водород и другие элементы</p>	<p>Alkanes (paraffins) or saturated hydrocarbons</p>	<p>hydrocarbons with the general formula C_nH_{2n+2}, which do not add hydrogen and other elements</p>
<p>Алкены или углеводороды ряда этилена</p>	<p>углеводороды с общей формулой C_nH_{2n}, в молекулах которых между атомами углерода имеется одна двойная связь</p>	<p>Alkenes or hydrocarbons of the ethylene series</p>	<p>hydrocarbons with the general formula C_nH_{2n}, in the molecules of which there is one double bond between the carbon atoms</p>
<p>Алкадиены</p>	<p>органические соединения с общей формулой C_nH_{2n-2}, в молекулах которых имеются две двойные связи</p>	<p>Alkadienes</p>	<p>organic compounds with the general formula C_nH_{2n-2}, in the molecules of which there are two double bonds</p>
<p>Алкины</p>	<p>углеводороды с общей формулой C_nH_{2n-2}, в молекулах которых имеется два атома углерода, связанных одной σ- и двумя π- связями</p>	<p>Alkynes</p>	<p>hydrocarbons with the general formula C_nH_{2n-2}, in the molecules of which there are two carbon atoms linked by one σ- and two π - bonds</p>
<p>Альдегиды</p>	<p>органические вещества, содержащие альдегидную функциональную группу</p>	<p>Aldehydes</p>	<p>organic substances containing an aldehyde functional group</p>

Амины	производные аммиака, в молекулах которого один или несколько атомов водорода замещены углеводородными радикалами	Amines	derivatives of ammonia, in the molecules of which one or more hydrogen atoms are replaced by hydrocarbon radicals
Аминокислоты	азотсодержащие органические соединения, в молекулах которых содержатся аминогруппы $-NH_2$ и карбоксильные группы $-COOH$	Aminoacids	nitrogen-containing organic compounds, in the molecules of which contain amino groups $-NH_2$ and carboxyl groups $-COOH$
Арены	соединения углерода с водородом, в молекулах которых имеется бензольное кольцо, или ядро, относят к ароматическим углеводородам. Общая формула аренов C_nH_{2n-6}	Arenas	compounds of carbon with hydrogen, in the molecules of which there is a benzene ring, or a nucleus, are referred to as aromatic hydrocarbons. General formula of arenes C_nH_{2n-6}
Ароматические спирты	производные ароматических углеводородов, содержащие гидроксильные группы в боковой цепи	Aromatic alcohols	derivatives of aromatic hydrocarbons containing hydroxyl groups in the side chain
Белки	природные полимеры, состоящие из остатков	Protein	natural polymers consisting of α -

	α- аминокислот, связанных между собой пептидными связями		amino acid residues linked by peptide bonds
Валентность	свойство атомов элемента присоединять или замещать определенное число атомов или атомных групп с образованием химической связи	Valence	property of atoms of an element to add or replace a certain number of atoms or atomic groups with forming a chemical bond
Водородная связь	один из видов межмолекулярных связей. Обусловлена в основном электростатическими силами. Для возникновения водородной связи нужно, чтобы в молекуле был один или несколько атомов водорода, связанных с небольшими, но электроотрицательны ми атомами, например: O, N, F.	Hydrogen bond	one of the types of intermolecular bonds. It is caused mainly by electrostatic forces. For a hydrogen bond to occur, the molecule must have one or more hydrogen atoms associated with small but electronegative atoms, for example: O, N, F
Гибридизация атомных орбиталей	изменение формы некоторых орбиталей при образовании ковалентной связи для достижения более эффективного перекрывания орбиталей	Hybridization of atomic orbitals	changing the shape of some orbitals during the formation of a covalent bond to achieve more efficient overlapping of the orbitals

Гидрирование	процесс присоединения водорода к непредельным соединениям	Hydrogenation	processes of hydrogen addition to unsaturated compounds
Гидратация	донорно-акцепторное связывание молекул (атомов, ионов вещества) с водой, не сопровождающееся разрушением молекул воды	Hydration	donor-acceptor binding of molecules (atoms, ions of a substance) with water, not accompanied by the destruction of water molecules
Гидроксигруппа	группа OH	Hydroxy group	OH group
Горение	быстрый процесс окисления вещества, сопровождающийся выделением большого количества теплоты и, как правило, света	Combustion	fast oxidation of a substance, accompanied by the release of a large amount of heat and, as a rule, light
Гомологический ряд	ряд соединений, сходных по своему строению и свойствам, но отличающихся друг от друга по составу на одну или несколько групп - CH ₂	Homological series	a number of compounds similar in structure and properties, but differing from each other in composition by one or more groups - CH ₂
Геометрические изомеры	характерны для соединений, содержащих двойную связь или цикл. В таких молекулах часто возможно	Geometric isomers	typical for compounds containing a double bond or a cycle. In such molecules, it is

	<p>провести условную плоскость таким образом, что заместители у разных атомов углерода могут оказаться по одну сторону (цис-изомерия) или по разные стороны (транс-изомерия) этой плоскости. Если изменение ориентации этих заместителей относительно этой плоскости возможно только за счет разрыва одной из химических связей, то говорят о наличии геометрических изомеров</p>		<p>often possible to draw a conditional plane in such a way that substituents at different carbon atoms can appear on one side (cis-isomerism) or on opposite sides (trans-isomerism) of this plane. If a change in the orientation of these substituents relative to this plane is possible only due to the breaking of one of the chemical bonds, then one speaks of the presence of geometric isomers</p>
<p>Гетероциклические соединения</p>	<p>соединения, в циклах которых наряду с атомами углерода содержатся и атомы других элементов</p>	<p>Heterocyclic compounds</p>	<p>compounds in whose cycles, along with carbon atoms, atoms of other elements are also contained</p>
<p>Гидролиз</p>	<p>химические реакции взаимодействия заряженных частиц растворенной соли с водой, где вода проявляет амфотерные свойства, в результате чего</p>	<p>Hydrolysis</p>	<p>chemical reactions of interaction of charged particles of dissolved salt with water, where water exhibits amphoteric properties,</p>

	образуются малодиссоциирую- щие соединения		resulting in the formation of low- dissociating compounds
Гомологи	соединения схожие по строению и химическим свойствам, состав которых отличается друг от друга на одну или несколько групп	Homologues	compounds that are similar in structure and chemical properties, the composition of wich differs from each other by one or more groups
Гуттаперча	смола, добываемая из растения “pertja”, высокомолекулярный углеводород, идентичный по химическому составу натуральному каучуку, отличающийся значительно меньшей эластичностью	Gutta-percha	is a resin extracted from the plant “pertja”, high molecular weight hydrocarbon, identical in chemical composition to naturel rubber
Диссоциация	растворение сильных электролитов, которые имеют ионную или гетерополярную кристаллическую структуру. В раствор переходят ионы, содержащиеся в составе кристаллической решетки электролита. Данный процесс необратим	Dissociation	dissolution of strong electrolytes that have an ionic or heteropolar crystal structure. The ions contained in the composition of the crystal lattice of the electrolyte pass into the solution. This process is irreversible

Дикарбоновые кислоты	органические вещества, молекулы которых содержат две карбоксильные группы, соединенные с углеводородным радикалом или водородным атомом	Dicarboxylic acids	organic substances, the molecules of which contain two carboxyl groups linked to a hydrocarbonradical or hydrogen atom
Жиры	вещества растительного или животного происхождения, состоящие из смесей триглицеридов – сложных эфиров глицерина и высших жирных кислот	Fats	substances of plant or animal origin, consisting of mixtures of triglycerides - esters of glycerol and higher fatty acids
Изомеризация	превращение какого-либо химического соединения в его изомер	Isomerization	conversion of a chemical compound to its isomer
Изомерия	явление, заключающееся в существовании нескольких веществ, имеющих один и тот же состав и одну и ту же молекулярную массу, но различающихся строением молекул	Isomerism	a phenomenon consisting in the existence of several substances with the same composition and the same molecular weight, but differing in the structure of the molecules
Изомеры	химические соединения, одинаковые по составу и молекулярной массе, но различающиеся по	Isomers	chemical compounds that are the same in composition and molecular weight, but differ in

	строению		structure
Крекинг	процесс расщепления углеводородов, содержащихся в нефти, в результате которого образуются углеводороды с меньшим числом атомов углерода в молекуле	Cracking	the process of breaking down hydrocarbons contained in oil, resulting in hydrocarbons with fewer carbon atoms per molecule
Карбоциклические соединения	циклические соединения, образованные только углеродными атомами	Carbocyclic compounds	cyclic compounds formed only by carbon atoms
Кислотные свойства	свойства вещества, характерные для кислот	Acidic properties	substance properties characteristic for acids
Номенклатура	совокупность или перечень названий, терминов, употребляющихся в какой-либо отрасли науки и техники	Nomenclature	a set or list of names, terms used in any branch of science and technology
Нуклеофилы	анионы или молекулы, имеющие неподеленную пару электронов, способные взаимодействовать с атомами, на которых сосредоточен положительный заряд, т. е. являющиеся донорами элементов	Nucleophiles	anions or molecules that have a lone pair of electrons, capable of interacting with atoms on which a positive charge is concentrated, that is, they are donors of elements
Окисление	процесс отдачи электронов атомом, молекулой или ионом.	Oxidation	the process of giving up electrons by an

	При окислении степень окисления повышается		atom, molecule or ion. In oxidation increases the oxidation state
Окислители	атомы, молекулы или ионы, присоединяющие электроны. Во время реакции они восстанавливаются	Oxidants	atoms, molecules or ions that attach electrons. During the reaction, they are restored
Поликонденсация	процесс образования полимера из мономеров с отщеплением воды, спирта, и других низкомолекулярных веществ; состав продукта поликонденсации отличается от исходных веществ	Polycondensation	the process of forming a polymer from monomers with the elimination of water, alcohol, and other low molecular weight substances; the composition of the polycondensation product differs from the starting materials
Полимеризация	процесс соединения главными валентностями молекул низкомолекулярного вещества (мономеров) с образованием высокомолекулярного вещества того же элементарного состава, что и исходное вещество	Polymerization	the process of combining the main valences of molecules of a low-molecular substance (monomers) with the formation of a high-molecular substance of the same elemental composition as the initial substance

Перегонка	способ очистки веществ (как правило, жидкостей) путем их испарения в одном сосуде и конденсации паров в другом сосуде. Перегонкой можно разделять жидкости, если их температуры кипения отличаются	Distillation	a method of purifying substances (as a rule, liquids) by their evaporation in one vessel and vapor condensation in another vessel. Distillation can separate liquids if their boiling points differ
Пиролиз	разложение органических веществ без доступа воздуха при высокой температуре	Pyrolysis	decomposition of organic matter without air access at high temperatures
Правило Марковникова	водород присоединяется к наиболее гидрогенизированному атому углерода, а атом галогена – к наименее гидрогенизированному атому углерода	Markovnikov's rule	hydrogen attaches to the most hydrogenated carbon atom, and a halogen atom to the least hydrogenated carbon atom
Радикалы	свободные атомы или группы атомов с неспаренными электронами, неустойчивые и способные быстро вступить в химические превращения	Radicals	free atoms or groups of atoms with unpaired electrons, unstable and capable of rapidly entering into chemical transformations
Реакция полимеризации	процесс соединения одинаковых молекул в	Polymerization reaction	the process of combining

	более крупные		identical molecules into larger
Реакция поликонденсации	реакции, в результате которых из низкомолекулярных веществ образуются высокомолекулярные, причем этот процесс сопровождается выделением побочного продукта (воды, аммиака, хлороводорода и др.)	Polycondensation reaction	reactions, as a result of which high-molecular substances are formed from low-molecular substances, and this process is accompanied by the release of a by-product (water, ammonia, hydrogen chloride, etc.)
Реакция Фиттига	реакция получения гомологов бензола при действии металлического натрия на смесь галоидного производного ароматического ряда с галоидным алкилом	Fittig reaction	reaction of obtaining homologues of benzene under the action of metallic sodium on a mixture of a holoide derivative aromatic series with a holoide alkyl
Стереоизомеры	имеют одинаковые заместители у каждого атома углерода и отличаются их взаимным расположением в пространстве	Stereo isomers	have the same substituents at each carbon atom and differ in their mutual arrangement in space
Структурные изомеры	изомеры, отвечающие различным структурным	Structural isomers	isomers corresponding to various structural

	формулам органических соединений		formulas of organic compounds
Сложные эфиры	органические вещества, которые образуются в реакциях кислот со спиртами. Эти реакции идут с отщеплением воды	Esters	organic substances that are formed in the reactions of acids with alcohols. These reactions proceed with the elimination of water
Структурные формулы	химические формулы, условно изображающие строение молекул химических соединений с учетом геометрического расположения атомов	Structural formulas	chemical formulas conventionally depicting the structure of molecules of chemical compounds, taking into account the geometric arrangement of atoms
Свободнорадикальные реакции	реакции, протекающие при участии свободных радикалов	Free radical reactions	reactions involving free radicals
Спирты	производные углеводородов, в молекулах которых один или несколько атомов водорода замещены гидроксильными группами	Alcohols	derivatives of hydrocarbons, in the molecules of which one or more hydrogen atoms are replaced by hydroxyl groups
Сополимеры	полимеры, макромолекулы которых состоят из	Copolymers	polymers, the macromolecules of which consist of

	двух или более структурных звеньев различного типа; процессы, ведущие к образованию сополимеров, называется <i>сополимеризацией</i> или <i>сополиконденсацией</i>		two or more structural units of different types; processes leading to the formation of copolymers is called copolymerization or copolycondensation
Термопластичность	свойства тел изменять форму в нагретом состоянии и сохранять ее после охлаждения	Thermoplasticity	the property of bodies to change their shape in a heated state and keep it after cooling
Термореактивные полимеры	полимеры, которые при повышенной температуре не размягчаются и не плавятся	Thermosetting polymers	polymers that do not soften or melt at elevated temperatures
Углеводы	органические соединения, содержащие карбонильные и гидроксильные группировки атомов, имеющие общую формулу $C_n(H_2O)_m$, (где n и $m > 3$)	Carbohydrates	organic compounds containing carbonyl and hydroxyl groups of atoms having the general formula $C_n(H_2O)_m$, (where n and $m > 3$)
Функциональные группы	группы атомов, которые обуславливают характерные химические свойства данного класса веществ	Functional groups	groups of atoms that determine the characteristic chemical properties of a given class of substances

Фенолы	производные ароматических углеводородов, в молекулах которых гидроксильные группы связаны с бензольным ядром	Phenols	include derivatives of aromatic hydrocarbons, in the molecules of which hydroxyl groups are bonded to the benzene ring
Циклические соединения	соединения, в которых углеродные атомы образуют циклы	Cyclic connection	compounds in which carbon atoms form cycles
Циклоалканы	предельные углеводороды с общей формулой C_nH_{2n} , имеющие циклическое строение. Названия циклоалканов строятся из названий соответствующих алканов с добавлением приставки «цикло»	Cyclo-alkanes	saturated hydrocarbons with the general formula C_nH_{2n} having a cyclic structure. The names of cycloalkanes are built from the names of the corresponding alkanes with the addition of the prefix "cyclo"
Цепные реакции	реакции, в результате которых происходит цепь последовательных превращений	Chain reactions	reactions resulting in a chain of successive transformations
Электрофилы	катионы или молекулы, имеющие атом с незаполненной орбиталью или частичным положительным зарядом, способные взаимодействовать с	Electrophiles	cations or molecules that have an atom with an unfilled orbital or a partial positive charge, capable of interacting with

	атомами, обладающими избытком электронной плотности, т.е. являющиеся акцепторами электронов		atoms with an excess of electron density, i.e., are electron acceptors
σ-связи	химические связи, образующиеся в результате перекрывания орбиталей вдоль линии, соединяющей центры ядер двух атомов	σ-bonds	chemical bonds formed as a result of overlapping orbitals along a line connecting the centers of the nuclei of two atoms
π-связи	химические связи, образующиеся в результате перекрывания орбиталей в двух областях, т.е. вне линии, соединяющей центры ядер атомов	π-bonds	chemical bonds formed as a result of overlapping orbitals in two regions, i.e. outside the line connecting the centers of the nuclei of atoms

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Артеменко А.И. Органическая химия: Учебник для строительных специальностей вузов. – М.: Высшая школа, 1994.
2. Американское химическое общество. Химия и общество. /Пер. с англ./ - М.: Мир, 1995.
3. Леенсон И.А. Почему и как идут химические реакции. – М.: МИРОС, 1995.
4. Зеленин К.Н. Химия: Учебник для медицинских вузов. – СПб.: Специальная литература, 1997. – 688 с.
5. Карцова А.А. Покорение вещества. Органическая химия: Учебное пособие. – СПб.: Химиздат, 1999.
6. Mandal D.K. // J.Chem. Eduk. 2000. Vol. 77, N7. P. 866-869.
7. Stinson S.C. // Ibid. 2001. Oct. 1. P. 83-104.
8. Березин Б.Д., Березин Д.Б. Курс современной органической химии. М.: Высшая школа. 2003. 768 с.
9. Травень В.Ф. Органическая химия в 2-х т. М.: ИКЦ «Академкнига» 2004. Т.1. 727 с., Т.2. 582 с.
10. Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П. Органическая химия. В 4-х частях. Часть 1. 2-е издание. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2005. 560 с.
11. Гарибян И.И. Органическая химия. Учебник. Ташкент 2010. 245 с.
12. Шохидоятов Х.М., Хужаниязов Х.О., Тожимухамедов Х.С. Органическая химия, Учебник. -Т.: Наука и технологии, 2014. – 800 с.
13. Organic Chemistry. With Biological Applications John McMurry. Cornell University 3rd Edition. <http://www.cff.org>. www.cengage.com/highered. с. 2015, 2011. Cengage Learning WCN: 02-200-203. – 1309 p.
14. Ixtiyarova G.A., Yoriyev O.M. Umumiy kimyodan elektron darslik. DGU 03425. 2015.
15. Ixtiyarova G.A. “Kimyo” Darslik, T.: O’zbekiston. 2020.

MUNDARIJA

		bet
	KIRISH	3
1	“Organik kimyo” asoslari. Uglevodorodlar	5
1.1.	“Organik kimyo” faniga kirish	5
1.2.	A.M.Butlerovning kimyoviy tuzilish nazariyasi.....	11
1.3.	Organik birikmalar tasnifi	15
1.4.	Asosiy xom ashyolar va organik birikmalar manbalari.....	24
1.5.	Atom orbitallarining gibridlanishi va organik molekulalar shakli	28
1.6.	Organik reaksiyalar turlari	35
2	Asiklik to’yingan uglevodorodlar (alkanlar)	37
2.1.	Uglevodorodlarning tuzilishi va xususiyatlari	37
3	To’yinmagan uglevodorodlar. Olefinlar. Alkenlar va alkadiyenlar	58
3.1.	Etilen uglevodorodlar (alkenlar, olefinlar)	58
3.2.	Diyen uglevodorodlar (alkadiyenlar)	84
3.3.	Tabiiy va sintetik kauchuk	95
4	Asetilen uglevodorodlar (alkinlar)	109
4.1.	Asetilen va uning gomologlari.....	109
5	Siklik birikmalar	126
5.1.	To’yingan siklik birikmalar (sikloalkanlar)	126
5.2.	Kuchlanishlar turlari va bog’lanishlar tabiati	142
5.3.	Ba’zi sikloalkanlarning fazoviy tuzilish xususiyatlari	144
6	Aromatik uglevodorodlar (arenlar)	152
6.1.	Benzol va uning gomologlari	152
6.2.	Kondensasiyalangan siklik sistemalar	171

7	Alifatik va aromatik qator ulevodorodlarning mono-, di- va poligalogenli hosilalari	174
7.1.	To'yingan ulevodorodlarning monogalogenli hosilalari ..	176
7.2.	To'yingan ulevodorodlarning di- va poligalogenli hosilalari.....	192
7.3.	To'yinmagan ulevodorodlarning galogenli hosilalari	198
7.4.	Aromatik galogenli hosilalar	203
Glossariy		208
Adabiyotlar ro'yxati		223

СОДЕРЖАНИЕ

	стр.
	ВВЕДЕНИЕ
1	Основы органической химии. Углеводороды
1.1.	Введение в дисциплину «Органическая химия»
1.2.	Теория химического строения А.М.Бутлерова.....
1.3.	Классификация органических соединений.....
1.4.	Основное сырье и источники получения органических соединений.....
1.5.	Гибридизация атомных орбиталей и форма органических молекул.....
1.6.	Типы органических реакций.....
2	Ациклические предельные углеводороды (алканы)
2.1.	Строение и свойства углеводородов.....
3	Непредельные углеводороды. Олефины. Алкены и алкадиены
3.1.	Этиленовые углеводороды (алкены, олефины)
3.2.	Диеновые углеводороды (алкадиены)
3.3.	Натуральный и синтетический каучук
4	Ацетиленовые углеводороды (алкины)
4.1.	Ацетилен и его гомологи.....
5	Циклические соединения
5.1.	Насыщенные циклические соединения (циклоалканы)
5.2.	Типы напряжения и природа связей
5.3.	Особенности пространственного строения некоторых циклоалканов
6	Ароматические углеводороды (арены)
6.1.	Бензол и его гомологи

6.2.	Конденсированные циклические системы.....	171
7	Моно-, ди- и полигалогенопроизводные углеводородов алифатического и ароматического ряда	174
7.1.	Моногалогенопроизводные предельных углеводородов	176
7.2.	Ди- и полигалогенопроизводные предельных углеводородов	192
7.3.	Галогенопроизводные непредельных углеводородов ..	198
7.4.	Ароматические галогенопроизводные	203
Глоссарий		208
Список литературы		223

CONTENT

		page
	INTRODUCTION	3
1	Fundamentals of Organic Chemistry. Hydrocarbons..	5
1.1.	Introduction to the discipline "Organic Chemistry"	5
1.2.	The theory of chemical structure of A.M. Butlerova	11
1.3.	Classification of organic compounds	15
1.4.	The main raw materials and sources of organic compounds	24
1.5.	Hybridization of atomic orbital and the shape of organic molecules	28
1.6.	Types of organic reactions	35
2	Acyclic saturated hydrocarbons (alkanes)	37
2.1.	Structure and properties of hydrocarbons	37
3	Unsaturated hydrocarbons. olefins. alkenes and alkadienes	58
3.1.	Ethylene hydrocarbons (alkenes, olefins)	58
3.2.	Diene hydrocarbons (alkadienes)	84
3.3.	Natural and synthetic rubber	95
4	Acetylene hydrocarbons (alkynes)	109
4.1.	Acetylene and its homologues	109
5	Cyclic connections	126
5.1.	Saturated cyclic compounds (cycloalkanes)	126
5.2.	Features of the spatial structure of some cycloalkanes	142
5.3.	Features of the spatial structure of some cycloalkanes ...	144
6	Aromatic hydrocarbons (arenas)	152
6.1.	Benzene and its homologues	152
6.2.	Condensed cyclic systems	171

7	Mono-, di- and polyhalogenated hydrocarbons of the aliphatic and aromatic series	174
7.1.	Monohalogenated saturated hydrocarbons	176
7.2.	Di- and polyhalogenated saturated hydrocarbons	192
7.3.	Halogenated derivatives of unsaturated hydrocarbons	198
7.4.	Aromatic halogen derivatives	203
Glossary		208
List of used literature		223