

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САМАРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ АКАДЕМИКА С.П. КОРОЛЕВА»  
(САМАРСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)

*А.А. ДАНИЛИН, О.Н. НЕЧАЕВА*

# ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ. УГЛЕВОДОРОДЫ. ОТ ТЕОРИИ К ПРАКТИКЕ

Рекомендовано редакционно-издательским советом федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева» в качестве учебного пособия для обучающихся по основным образовательным программам высшего образования по специальности 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия и направлениям подготовки 04.03.01 и 04.04.01 Химия

САМАРА  
Издательство Самарского университета  
2019

УДК 547(075)  
ББК 24.23я7  
Д 182

Рецензенты: д-р хим. наук, проф. Л. А. О н у ч а к,  
канд. хим. наук, доц. С. Х. Ш а р и п о в а

*Данилин, Андрей Александрович*

Д 182 **Теоретические основы органической химии. Углеводороды. От теории к практике:** учеб. пособие / *А.А. Данилин, О.Н. Нечаева.* – Самара: Изд-во Самарского университета, 2019. – 160 с.

**ISBN 978-5-7883-1388-7**

Рассмотрены вопросы химической связи в органических соединениях, а также особенности их электронного и пространственного строения. В компактной форме представлены методы получения углеводородов различных классов и концепция их реакционной способности. Практическая часть включает различного типа задачи, в том числе комплексные, которые могут быть использованы как для самостоятельной работы студентов, так и для проведения семинарских занятий и коллоквиумов.

Предназначено для обучающихся по специальности 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия и направлениям подготовки 04.03.01 и 04.04.01 Химия.

Подготовлено на кафедре неорганической химии.

УДК 547(075)  
ББК 24.23я73

ISBN 978-5-7883-1388-7

© Самарский университет, 2019

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	4
1. Теоретические основы органической химии .....	6
1.1. Основные типы межмолекулярных взаимодействий и их влияние на физические свойства органических веществ .....	6
1.2. Теория гибридизации атомных орбиталей. Гибридные состояния атома углерода.....	10
1.3. Структуры Льюиса или октетные формулы. Формальный заряд атома.....	15
1.4. Понятие о локализованных и делокализованных связях. Концепция резонанса в органической химии .....	16
1.5. Электронные эффекты заместителей .....	23
1.6. Качественная оценка стабильности основных интермедиатов органических реакций.....	30
2. Углеводороды .....	34
2.1. Номенклатура углеводородов.....	35
2.2. Электронное и пространственное строение углеводородов .....	41
2.3. Изомерия.....	47
2.4. Способы получения углеводородов .....	52
2.5. Химические свойства углеводородов .....	63
3. Практическая часть .....	108
3.1. Типы химической связи, их характеристики и свойства.....	108
3.2. Структуры Льюиса. Классификация реагентов и реакций .....	111
3.3. Алканы.....	118
3.4. Алкены.....	122
3.5. Диены и полиены .....	128
3.6. Алкины.....	132
3.7. Алициклические углеводороды.....	137
3.8. Моноядерные ароматические углеводороды .....	142
3.9. Многоядерные ароматические углеводороды.....	150
Литература .....	157

## ВВЕДЕНИЕ

Химия органических соединений является одной из быстро развивающихся областей естествознания. Ежегодно синтезируются тысячи новых соединений и материалов на их основе, открываются новые синтетические методы и подходы, расширяются границы уже известных и хорошо зарекомендовавших себя методов. Всё это неизбежно приводит к накоплению нового теоретического материала и переосмыслению так называемых «классических» знаний.

Студент, изучающий органическую химию, неизбежно сталкивается с необходимостью применения полученных теоретических знаний на практике в виде решения ситуационных задач различного уровня, составления оптимальных синтетических схем и реализации их в лабораторных условиях.

В настоящее время опубликовано большое число прекрасных учебников, обзоров и монографий, которые позволят студенту максимально качественно подготовиться к написанию контрольных работ, сдаче коллоквиумов, зачётов и экзаменов. Однако на освоение всего этого массива данных, зачастую весьма разрозненных, потребуется много времени и усилий. В связи с этим мы как авторы видели своей целью акцентировать внимание своих читателей главным образом на тех вопросах, которые вызывают наибольшие затруднения в понимании данной дисциплины, а также на фактическом материале, необходимом для решения прикладных задач. Рассмотрение углеводов не отдельно по классам, как это принято в классических учебниках, а по различным аспектам (особенности строения углеводов, изомерия углеводов, их методы синтеза, химические

свойства по типам реакций) позволит, на наш взгляд, взглянуть на данный раздел органической химии под другим углом и поможет студенту в более глубоком осмыслении материала.

Практическая часть учебного пособия представляет собой спектр задач различного уровня сложности, охватывающих теоретические основы органической химии и основные классы углеводов. Данный материал рассматривается как составная часть самостоятельной работы студентов и требует последующего обсуждения полученных результатов на семинарских занятиях.

Учебное пособие ориентировано на студентов, изучающих органическую химию по специальности 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия, направлениям 04.03.01 и 04.04.01 Химия.

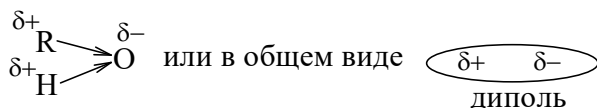
*Авторы*

# 1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

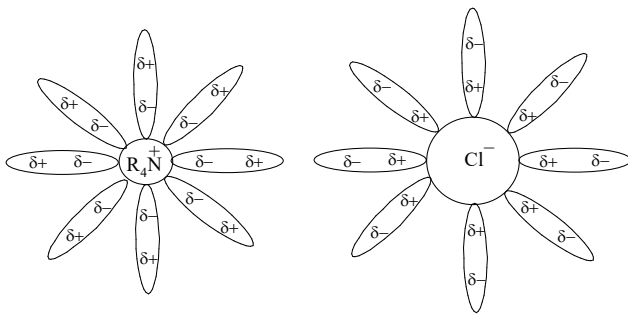
## 1.1. Основные типы межмолекулярных взаимодействий и их влияние на физические свойства органических веществ

В органической химии встречаются несколько типов межмолекулярных взаимодействий с участием молекул органических веществ.

**Ион-дипольное взаимодействие** может быть наглядно продемонстрировано на примере сольватации (гидратации) ионов в полярных растворителях, например, воде, спиртах и др.

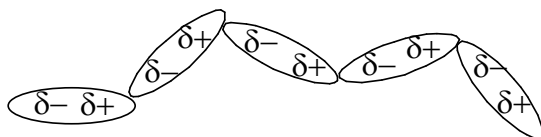


Если заместить такой полярной молекулой один из ионов в ионной связи, например анион, то возникает электростатическое взаимодействие между оставшимся анионом и противоположным концом диполя:

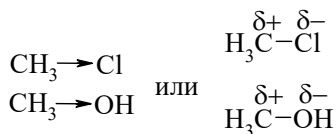


Результатом процесса сольватации является растворение ионно-построенных соединений в полярных растворителях. Ионы ассоциируются с растворителем и в этом случае говорят, что они сольватированы (гидратированы). Понижение энергии иона вследствие его сольватации называется *энергией сольватации* данного иона. Однако подобные взаимодействия относят к довольно слабым.

**Диполь-дипольное (ориентационное) взаимодействие** – это взаимодействие между противоположными концами двух полярных связей или двух полярных молекул.



Полярность ковалентной связи определяется природой атомов, которые её образуют. Большинство ковалентных связей являются в той или иной степени полярными, при этом электронная плотность связи смещена к атому с бóльшей ЭО:



Таким образом, полярными являются такие ковалентные связи, у которых центр тяжести положительных зарядов не совпадает с центром тяжести отрицательных зарядов. Степень разделения заряда может быть оценена при помощи определения *дипольного момента связи* (количественная оценка полярности ковалентной химической связи). Дипольный момент связи ( $\mu$ , D) есть произведение величины разделения зарядов ( $q$ ) на расстояние между зарядами ( $r$ ):

$$\mu = q \cdot r.$$

Полярность связи тем выше, чем больше разность ЭО атомов в компонентах связи.

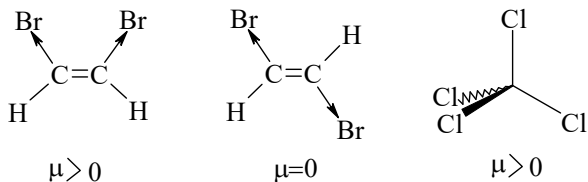
Связь	$\mu$ , D
C-Cl	1,9
C-Br	1,8
C-O	1,2
C=O	2,7

Соединения с семиполярной связью<sup>1</sup> сильно полярны. Они обладают довольно высокими температурами кипения и плавления, большими молекулярными дипольными моментами и потенциальной спо-

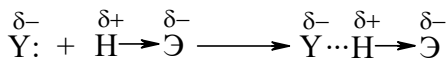
<sup>1</sup> Разновидность координационной связи – семиполярная связь – химическая связь, образованная в результате координации 2-х нейтральных частиц. При ее возникновении донорная частица заряжается положительно, а акцепторная отрицательно.

способностью к образованию водородных связей. Являясь жидкостями, они обладают хорошей растворяющей способностью для полярных соединений и сами довольно хорошо растворяются в полярных растворителях.

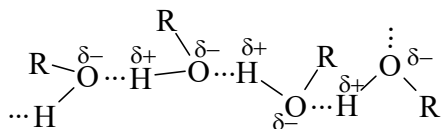
Когда молекула содержит более одной полярной связи, то дипольный момент молекулы представляет собой векторную сумму дипольных моментов полярных связей:



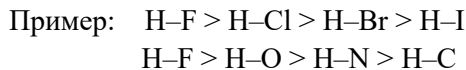
К разновидности диполь-дипольного взаимодействия можно отнести **водородную связь**. Одним из участников водородной связи является, как правило, гетероатом со значительной электроотрицательностью, содержащий неподеленную электронную пару. Акцептором неподеленной электронной пары является протонизированный атом водорода, непосредственно связанный с электроотрицательным элементом (как правило, тоже гетероатомом). На определенном расстоянии между ними возникает диполь-дипольное взаимодействие, которое рассматривается как водородная связь:



Пример:

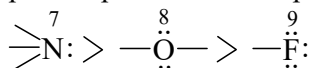


Энергия водородной связи колеблется в районе 5–10 ккал/моль. По сравнению с энергией ионной связи это довольно слабое взаимодействие. Энергия (прочность) Н-связи тем выше, чем выше ЭО гетероатома (тем выше протонизирован водород).



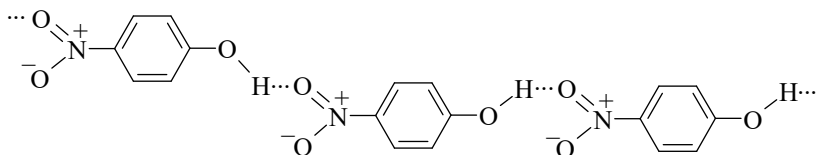


С другой стороны, донорная способность атома (способность его предоставлять неподеленную электронную пару) тем больше, чем меньше эффективный заряд его ядра. Так, электронодонорная способность элементов второго периода падает в ряду:



В зависимости от энергии образования водородной связи их внутренне классифицируют как слабые, промежуточные и сильные. В органических соединениях встречаются водородные связи главным образом слабого и промежуточного типов.

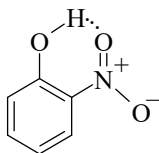
Кроме того, следует различать *межмолекулярные* и *внутримолекулярные водородные связи*.



межмолекулярная водородная связь между молекулами *p*-нитрофенола

Образование межмолекулярных водородных связей приводит к увеличению температуры кипения органических веществ и повышению их растворимости в полярных растворителях.

Внутримолекулярная водородная связь образуется особенно легко в том случае, когда атомы, участвующие в её образовании, координируются в 5- или 6-членные циклы (как термодинамически более устойчивые).



внутримолекулярная водородная связь  
в молекуле *o*-нитрофенола

Внутримолекулярная водородная связь практически не зависит от концентрации раствора, поэтому не изменяется при его разбавлении или концентрировании, что легко можно увидеть по изучению ИК спектров. Молекулы с внутримолекулярной водородной связью, как правило, слабо ассоциированы между собой, поэтому такие соединения нередко способны перегоняться с водяным паром.

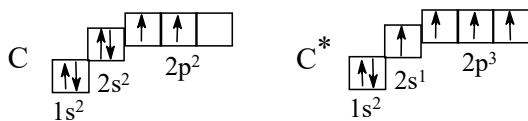
**Дисперсионные (лондоновские) взаимодействия** – силы электростатического притяжения мгновенного и индуцированного диполей электрически нейтральных атомов или молекул. Дисперсионные силы универсальны (то есть проявляются во всех случаях), так как они обусловлены взаимодействием атомов и молекул друг с другом за счёт их дипольных моментов, собственных или взаимоиндуцированных. Считается, что дисперсионная энергия не имеет классического аналога и определяется квантово-механическими флуктуациями электронной плотности. Мгновенное распределение заряда одного атома или молекулы, характеризуемое мгновенным дипольным моментом, индуцирует мгновенный дипольный момент в другом атоме или молекуле. При сближении атомов или молекул ориентация микродиполей перестаёт быть независимой, и их появление и исчезновение в разных атомах и молекулах происходит в такт друг к другу. Синхронное появление и исчезновение микродиполей разных атомов и молекул сопровождается их притяжением.

Дисперсионные взаимодействия, являясь довольно слабыми, заметно влияют на физические свойства органических соединений в том случае, когда отсутствуют другие виды межмолекулярных взаимодействий, характеризующиеся более высокой энергией. Наиболее наглядно дисперсионные взаимодействия проявляются, например, в алканах, алкенах и алкинах. С увеличением разветвлённости углеводородов наблюдается уменьшение их температуры кипения, так как при этом значительно сокращается число взаимных контактов между разными молекулами.

## 1.2. Теория гибридизации атомных орбиталей.

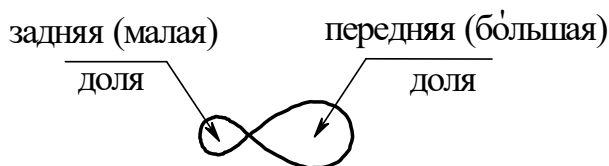
### Гибридные состояния атома углерода

Электронная конфигурация атома углерода в основном и возбужденном состояниях выглядит следующим образом:



Однако в реальных соединениях электроны распределены не на чистых  $s$  и  $p$ -орбиталях, а на смешанных (гибридных) орбиталях. Вообще гибридизацию можно определить как процесс выравнивания, смещения разнотипных атомных орбиталей по форме и по энергии. Гибридные орбитали имеют более высокую энергию, но они более выгодны геометрически, так как интеграл перекрывания при образовании связи с их участием больше, чем у негибридных. Энергия, необходимая на возбуждение электронов и гибридизацию, с избытком компенсируется при образовании химической связи. Следует отдавать себе отчет, что гибридизация не есть реальный процесс, а лишь способ рассмотрения распределения электронов в молекуле.

Гибридные орбитали, которые рассматриваются как результат объединения, комбинации  $s$ - и  $p$ -орбиталей, имеют форму несимметричной объёмной восьмёрки:

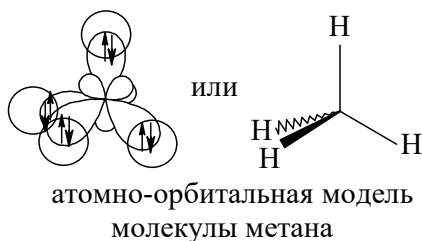
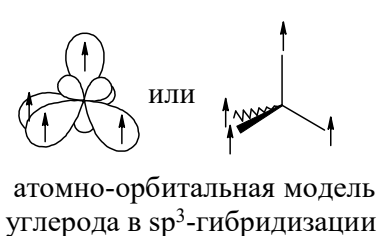


**$sp^3$ -Гибридизация (первое гибридное состояние).** Гибридизация с участием одной  $s$  и трех  $p$ -орбиталей называется  $sp^3$ -гибридизацией или говорят, что атом углерода находится в 1-ом гибридном состоянии. В этом случае атом углерода связан 4  $\sigma$ -связями<sup>2</sup> с четырьмя партнёрами.

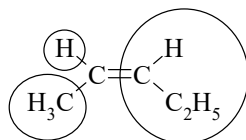
Для максимальной удаленности друг от друга 4  $sp^3$ -гибридные орбитали располагаются к вершинам тетраэдра под углом  $109^\circ 28'$ :

---

<sup>2</sup>  $\sigma$ -связь в методе валентных схем определяется как разновидность ковалентной связи, образованной перекрыванием атомных орбиталей таким образом, что область их перекрывания лежит на линии, соединяющей ядра атомов; в методе МО  $\sigma$ -связь определяют как связь, обладающую круговой (цилиндрической) симметрией.



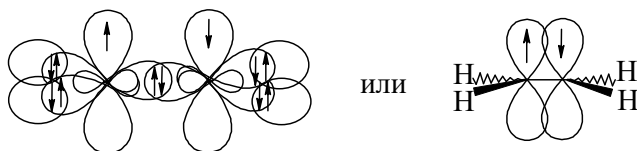
**$sp^2$ -Гибридизация (второе гибридное состояние).** Данная ситуация наблюдается, когда атом углерода связан с тремя партнёрами:



Здесь  $1s$  и  $2p$ -орбитали гибридизуются с образованием 3-х эквивалентных  $sp^2$ -гибридных орбиталей.  $sp^2$ -гибридные орбитали по форме аналогичны  $sp^3$ -гибридным орбиталям, однако они по иному расположены в пространстве. Главные оси трех  $sp^2$ -гибридных орбиталей лежат в одной плоскости под углом  $120^\circ$ , а главная ось  $2p$ -орбитали перпендикулярна этой плоскости. Поэтому гибридизацию такого типа называют тригональной или плоскостной:



В молекуле этилена перекрывание 3-х гибридных орбиталей по главной оси каждого атома углерода с другими орбиталями дает 5  $\sigma$ -связей. Оставшиеся две атомные  $p$ -орбитали параллельны друг другу и могут перекрываться с образованием связывающей  $\pi$ -МО, охватывающей оба атома углерода и расположенной над и под плоскостью молекулы. Электроны, расположенные на связывающей  $\pi$ -МО, называются  $\pi$ -электронами, а возникающая при этом связь –  $\pi$ -связью.



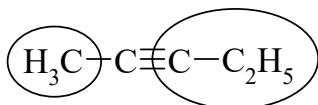
атомно-орбитальная модель  
молекулы этилена

Как видно,  $\pi$ -связь не обладает круговой (цилиндрической) симметрией.

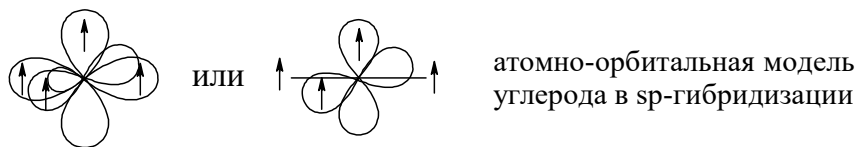
Согласно методу валентных схем  $\pi$ -связь определяют как связь, образованную в результате бокового перекрывания негибридных  $p$ -орбиталей.

Боковое перекрывание менее эффективно, чем перекрывание орбиталей по главной оси, поэтому  $\pi$ -связи характеризуются меньшим значением энергии образования и меньшей прочностью. Прочность  $\pi$ -связи будет максимальной, если два атома углерода и атомы водорода будут лежать строго в одной плоскости, то есть если они копланарны, поскольку тогда наблюдается максимальное перекрывание  $p$ -орбиталей. Любое отклонение от копланарности в результате поворота вокруг  $\sigma$ -C-C-связи приведет к уменьшению степени перекрывания орбиталей и снижению прочности  $\pi$ -связи. Этим и объясняется невозможность вращения в обычных условиях вокруг C=C-связи. В противном случае надо приложить энергию, чтобы разорвать  $\pi$ -связь. Для этого комнатной температуры недостаточно.

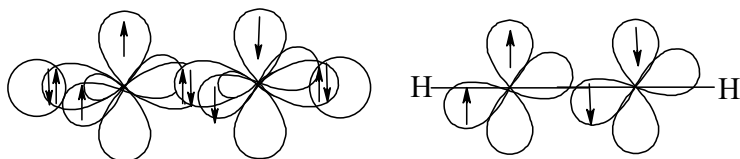
**sp-гибридизация (третье гибридное состояние).** Атом углерода связан с двумя партнерами. Классическим примером органического соединения, у которого атомы углерода находятся в состоянии sp-гибридизации, является молекула ацетилена:



В гибридизацию вступает одна  $s$ -орбиталь и одна  $p$ -орбиталь, в результате чего образуются две sp-гибридные орбитали и остаются две негибридизованные  $p$ -орбитали:



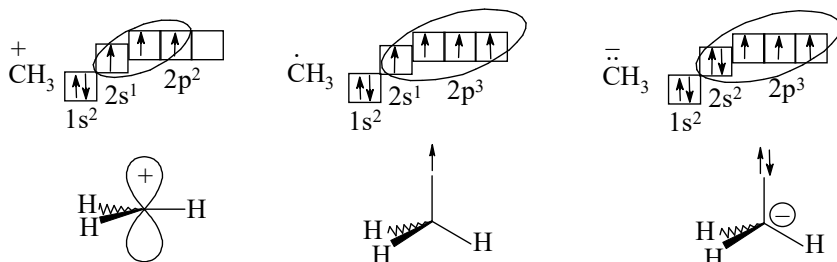
Таким образом, атомно-орбитальная модель молекулы ацетилена будет выглядеть так:



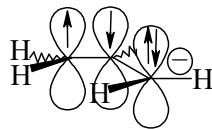
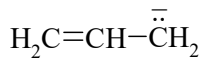
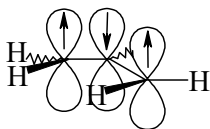
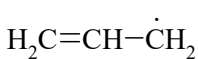
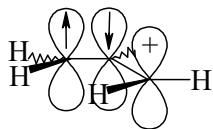
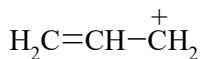
атомно-орбитальная модель молекулы ацетилена

Как видно, тройная связь является сочетанием одной  $\sigma$ - и двух  $\pi$ -связей ( $\pi_x$  и  $\pi_z$ ).

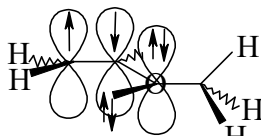
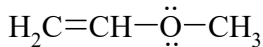
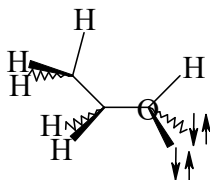
Заслуживает рассмотрения тип гибридного состояния таких важных частиц, как карбокатион, карбанион и радикал. В простых структурах карбокатион находится в состоянии  $sp^2$ -гибридации, а карбанионы и радикалы в состоянии  $sp^3$ -гибридации:



Однако все они в случае возможности сопряжения с углеводородным остатком будут принимать  $sp^2$ -гибридизацию, так как при этом достигается большая эффективность орбитального перекрывания:



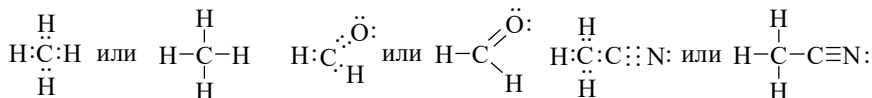
То же касается и гетероатомов. Например, в этаноле кислород имеет  $sp^3$ -гибридизацию. Однако при наличии сопряжения (см. ниже) гибридизация меняется на  $sp^2$  по той же самой причине (сопряжение – это энергетически выигрышный процесс!):



### 1.3. Структуры Льюиса или октетные формулы.

#### Формальный заряд атома

C – символ элемента, обозначающий его остов (ядро с внутренними (невалентными электронами)). Тогда валентные электроны могут быть обозначены в виде точек или крестиков:



Октетные формулы позволяют понять строение и реакционную способность органических соединений.

У атомов элементов 2-го периода имеется 4 орбитали, которые принимают участие в химическом связывании атомов. 3s и 3p-орбитали находятся выше по энергии и не принимают участие в связывании. Поэтому атомы элементов 2-го периода не могут образовывать более 4-х ковалентных связей. Причем энергетически более

выгодно, когда атомы имеют восьмиэлектронную оболочку (октет). При переходе к другим периодам правило октета не соблюдается, так как появляются свободные орбитали, близкие по своей энергии. Поэтому атомы 3-го периода способны образовывать более 4-х ковалентных связей, например, пентафенилфосфин  $(C_6H_5)_5P$ .

### Расчет формального заряда на атомах

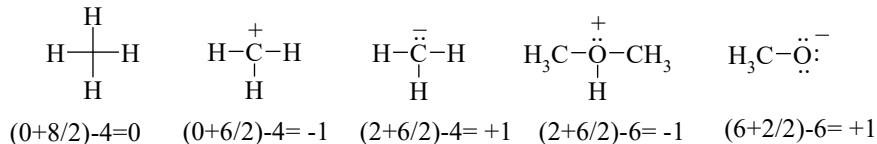
Для этого надо сложить число валентных электронов в структуре Льюиса, принадлежащих только рассматриваемому атому, с половиной числа электронов, образующих ковалентную связь данного атома с другими атомами. И тогда:

1) если эта сумма равна числу валентных электронов свободного атома, то формальный заряд на атоме равен нулю;

2) если эта сумма больше числа валентных электронов на 1,2,3,4....., то формальный заряд атома будет соответственно -1, -2, -3, -4.....

3) если эта сумма меньше числа валентных электронов свободного атома на 1,2,3,4....., то формальный заряд атома будет соответственно +1, +2, +3, +4.....

Пример:



## 1.4. Понятие о локализованных и делокализованных связях.

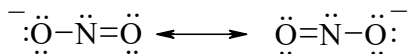
### Концепция резонанса в органической химии

Существуют молекулы с локализованными и делокализованными связями. Примерами молекул с локализованными связями являются метан и пропилен (привести структурные формулы).

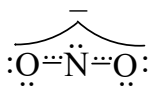
Примером частицы с делокализованными связями является нитрит-ион, известный Вам из курса неорганической химии  $\text{NO}_2^-$ .



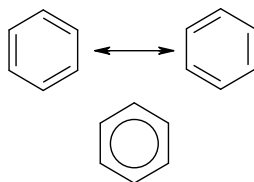
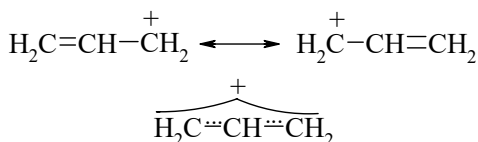
Полинг предложил для описания состояния электронной плотности в подобных структурах использовать метод резонанса, основанный на использовании так называемых резонансных (граничных, канонических) структур, связанных между собой резонансной обоюдоострой стрелкой ( $\longleftrightarrow$ ):



Однако в реальном нитрит-ионе распределение электронов промежуточное и связи N–O эквивалентные, то есть они не являются ни одинарными и не двойными (все связи в N–O носят промежуточный полуторный характер). Таким образом, к описанию истинной структуры Льюиса наиболее близок так называемый «резонансный гибрид»:



Энергия реальной частицы всегда ниже, чем энергия любой из граничных структур. Приведем еще несколько классических примеров теперь уже из органической химии:



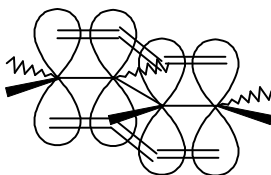
В органической химии существует достаточно большое количество частиц (молекул, ионов и радикалов), распределение электронной плотности в которых нельзя передать одной структурой Льюиса. Для описания распределения электронов в таких частицах часто прибегают к методу резонанса в виде изображения ряда резонансных (граничных) структур. Для того, чтобы ответить на вопрос, – в каком же случае возникают делокализованные связи, введём понятие сопряжённой системы (системы сопряжения).

**Системой сопряжения** называют область  $\pi$ -электронного пространства, образованную (в большинстве случаев) попарным перекрыванием 3-х или более негибридных  $p$ -орбиталей.

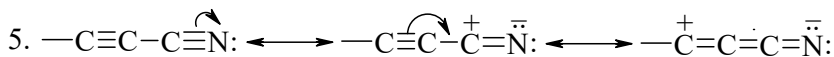
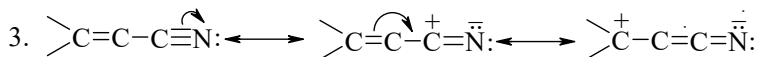
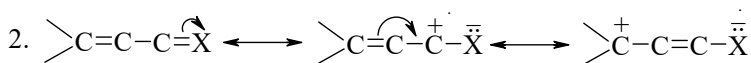
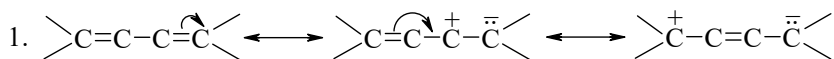
В этом случае образуется связывающая  $\pi$ -молекулярная орбиталь, охватывающая 3 или более атомов, распределение  $\pi$ - или  $n$ -электронов в которой может быть различным.

В зависимости от количества и типа перекрывающихся орбиталей различают несколько видов сопряженных систем:

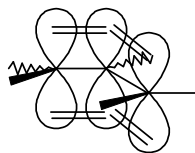
- $\pi, \pi$ -сопряжение – возникает в случае перекрывания  $\pi$ -орбитали одной кратной связи с  $\pi$ -орбиталью другой кратной связи.



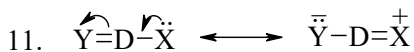
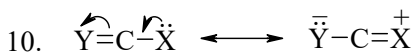
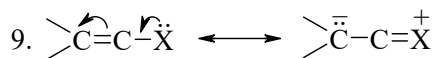
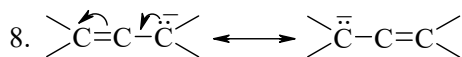
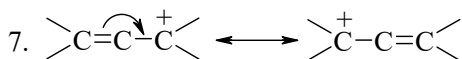
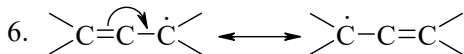
Например:



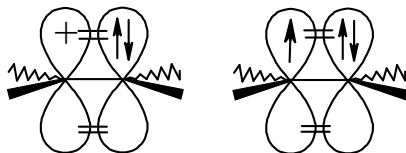
- $p, \pi$ -сопряжение – возникает в случае перекрывания негибридной  $p$ -орбитали с соседней  $\pi$ -связью.



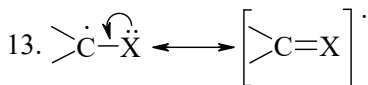
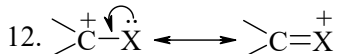
Например:



• *p,p*-сопряжение – возникает в результате перекрывания вакантной *p*-орбитали или *p*-орбитали, содержащей один неспаренный электрон, с соседней *p*-орбиталью, имеющей неподелённую электронную пару.

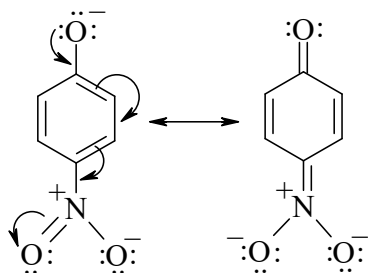


Например:



Сопряжённая система может быть различной протяженности и включать в себя разные типы. Делокализация  $\pi$ -электронной плотности может быть отображена также в общем виде как при помощи изо-

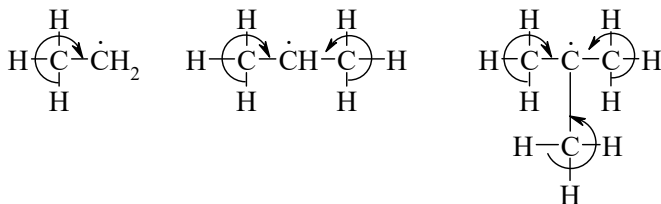
гнутых стрелок, так и при помощи граничных структур. Например, наличие сопряжения между феноксидным кислородом и нитрогруппой может быть показано следующим образом:



Существует ещё один тип электронных взаимодействий, сопровождающийся делокализацией электронной плотности, называемый *гиперконъюгацией* или *сверхсопряжением*, также обозначаемый как  $\sigma, p$ - или  $\sigma, \pi$ -сопряжение. Гиперконъюгация становится возможной в результате перекрывания негибридной  $p$ -орбитали или  $\pi$ -молекулярной орбитали с  $\sigma$ -молекулярной орбиталью соседней  $\text{C-H}$ -связи ( $\alpha$ - $\text{C-H}$ -связи):



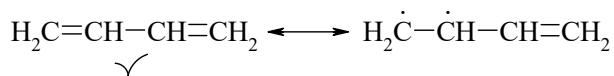
При этом с возрастанием числа  $\alpha$ - $\text{C-H}$ -связей степень гиперконъюгативного взаимодействия возрастает, что в свою очередь приводит к увеличению степени делокализации электронной плотности:



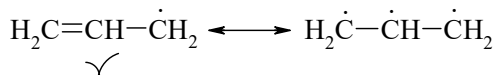
Вклад в общую структуру у различных резонансных структур не одинаков. Итак, рассмотрим ряд правил, позволяющих выделить из многочисленных возможных резонансных структур наиболее существенные.

1) Расположение всех атомов в резонансных структурах должно быть одинаковым; они отличаются друг от друга распределением  $\pi$ -электронной плотности;

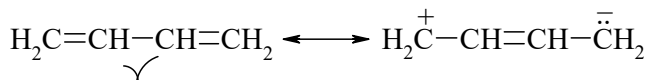
2) Чем больше число кратных связей, тем более устойчивой является граничная структура:



3) Число неспаренных электронов во всех структурах, вклады которых существенны, должно быть одинаковым и минимальным:



4) Чем больше степень разделения зарядов в резонансной структуре, тем меньше вклад этой структуры в оценку резонансного гибрида:



Это связано с тем, что энергия структуры с разделенными зарядами выше, чем энергия структуры с неразделенными зарядами. Обычно резонансный гибрид представляется той структурой, энергия которой наиболее низкая (чем ниже запас энергии, тем стабильнее структура). Поэтому биполярные ионы менее стабильны, чем нейтральные молекулы, в связи с чем к описанию реальных структур наиболее приближены структуры с незаряженными атомами.

5) Чем ближе по энергии резонансные структуры, тем больше отличие истинной структуры соединения от отдельных резонансных структур.



## 1.5. Электронные эффекты заместителей

Смещение электронной плотности в молекуле под влиянием определенных групп атомов (заместителей) называют *электронными эффектами* этих заместителей.

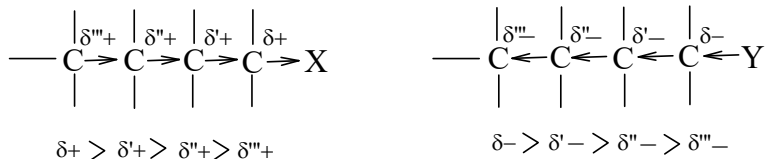
В зависимости от направления смещения облака электронной плотности в молекуле R–Z (где R – это углеводородный фрагмент, а Z – заместитель) заместители подразделяются на *электронодонорные* и *электроакцепторные*.

- *Электронодонорные заместители* – это атомы или атомные группировки, повышающие электронную плотность на остальной части молекулы или на её реакционном центре. Заместители этого типа увеличивают отрицательный заряд на остатке молекулы R или на реакционном центре, стабилизируют катионы и увеличивают скорость реакции, если на самой медленной (лимитирующей) стадии образуется катион. Напротив, они уменьшают скорость реакции, если на лимитирующей стадии образуется анион.

- *Электроакцепторные заместители* – это атомы и группы атомов, понижающие электронную плотность на связанном с ними углеводородном фрагменте или на реакционном центре. Такие заместители увеличивают положительный заряд на остальной части молекулы, стабилизируют анионы и соответственно влияют на скорость реакции.

Различают два основных вида электронных влияний заместителей: индуктивный (I) и мезомерный (M) эффекты. В зависимости от того, в какую сторону смещаются электроны – от заместителя или к заместителю – различают, соответственно, положительные (+I, +M) и отрицательные (–I, –M) эффекты.

**Индуктивный эффект (I-эффект).** Известно, что полярная ковалентная связь образуется между атомами с различной электроотрицательностью. Наличие в молекуле полярной  $\sigma$ -связи вызывает поляризацию ближайших двух-трех  $\sigma$ -связей и ведет к возникновению частичных зарядов на соседних атомах.



Таким образом, заместители (X и Y) вызывают поляризацию не только «своей», но и соседних связей.

*Индуктивный эффект* – это передача электронного влияния заместителей по цепи  $\sigma$ -связей, обусловленного различиями в электроотрицательности атомов.

Индуктивный эффект из-за слабой поляризуемости  $\sigma$ -связей быстро затухает с удалением от заместителя и через три-четыре связи в цепи становится практически равным нулю. Направление I-эффекта заместителя качественно оценивается путем сравнения со стандартом, – атомом водорода, индуктивный эффект которого принят за ноль. Графически действие I-эффекта изображают прямой стрелкой, совпадающей с положением валентной черточкой и направленной острием в сторону более электроотрицательного атома, что соответствует направлению смещения электронов.

Заместитель (X), притягивающий электронную плотность  $\sigma$ -связи сильнее, чем атом водорода, проявляет **отрицательный индуктивный эффект (–I-эффект)**. Такие заместители относят к электроноакцепторным (галогены, OH, NH<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, C=O, COOH, SO<sub>3</sub>H и др.), ненасыщенные группировки (например, CH=CHR) и катионы.

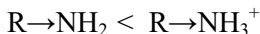
Если заместитель (Y) по сравнению с атомом водорода смещает электронную плотность  $\sigma$ -связи от себя в сторону атома углерода цепи, то он проявляет **положительный индуктивный эффект (+I-эффект)**. Такие заместители относят к электронодонорным (например, R-, металлы, анионы).

Следует отличать индуктивный эффект от **эффекта поля**. Под последним понимают поляризацию, возникающую вследствие воздействия заместителя через пространство или через растворитель.

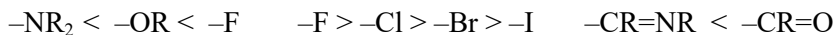
Для определения знака и величины I-эффекта заместителей существует ряд правил.



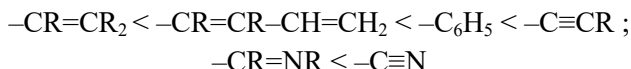
Правило 1. Величина I-эффекта растет с увеличением заряда заместителя:



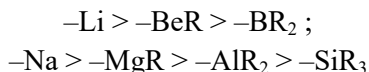
Правило 2. –I-эффект тем сильнее, чем больше электроотрицательность соответствующего гетероэлемента:



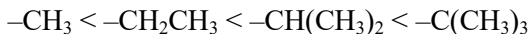
Правило 3. Непредельные заместители вызывают –I-эффект, который увеличивается с ростом степени ненасыщенности заместителя:



Правило 4. +I-эффект заместителя тем сильнее, чем меньше электроотрицательность соответствующего гетероэлемента:



Правило 5. Благодаря небольшой полярности связи C–H алкильные группы проявляют +I-эффект:



В +I-эффекте трет-бутильной группы  $-C(CH_3)_3$  суммируются полярности 9 связей C–H.

**Мезомерный эффект (M-эффект).** В отличие от несопряженных соединений, в которых влияние заместителей передается посредством индуктивного эффекта по  $\sigma$ -связям, в сопряженных системах в передаче электронного влияния основную роль играют  $\pi$ -электроны делокализованных ковалентных связей.

*Мезомерный эффект (резонансный эффект)* – это передача электронного влияния заместителей по сопряженной  $\pi$ -электронной системе.

Данный эффект отмечается лишь в том случае, если заместитель связан с  $sp^2$ - или  $sp$ -гибридизованным атомом и сам является участником сопряженной системы. Заместитель может вносить в систему сопряжения  $\pi$ -связь (C=C, C=O, C=N, C $\equiv$ C, C $\equiv$ N и др.), неподеленную пару электронов гетероатома (галогены, группы NH<sub>2</sub>, NHR, NR<sub>2</sub>, OH, OR и др.), вакантную или заполненную одним, либо двумя электронами p-орбиталь.

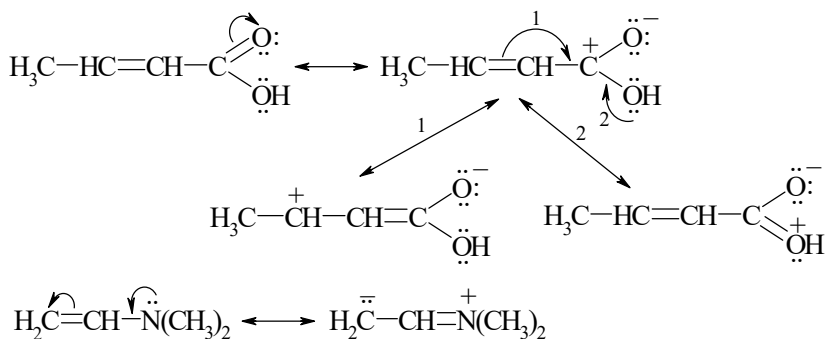
В отличие от индуктивного, мезомерный эффект передается по системе сопряженных связей на значительно большее расстояние, благодаря подвижности электронов в  $\pi$ -системе.

Заместители, повышающие электронную плотность в сопряженной системе, проявляют положительный мезомерный эффект и являются электронодонорными. +M-эффектом обладают заместители, содержащие атомы с неподелённой парой электронов или целым отрицательным зарядом, и способные к передаче пары электронов в общую сопряженную систему.

-M-эффект проявляют заместители, понижающие электронную плотность в сопряженной системе, то есть электроноакцепторные заместители. К ним относятся ненасыщенные группировки ( $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}=\text{NH}$ ,  $\text{C}=\text{NR}$ ,  $\text{N}=\text{O}$ ,  $\text{S}=\text{O}$ ,  $\text{C}\equiv\text{CH}$ ,  $\text{C}\equiv\text{N}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), а также положительно заряженные атомы, имеющие вакантную p-орбиталь ( $\text{CH}_2^+$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}^+$  и др.).

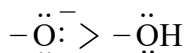
При определении направления смещения электронной плотности и, следовательно, знака M-эффекта целесообразно использовать атомно-орбитальные модели, позволяющие оценить возможности  $\pi$ -перекрывания АО и участия тех или иных электронов в системе сопряжения.

Графически смещение  $\pi$ -электронной плотности обозначается изогнутыми стрелками, начало которых показывает, какие p- или  $\pi$ -электроны смещаются, а конец – связь или атом, к которым они смещаются. Приведем несколько примеров:

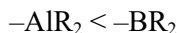
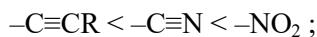
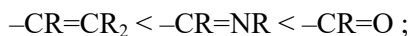


Величина и знак мезомерного эффекта заместителей определяются на основании следующих правил.

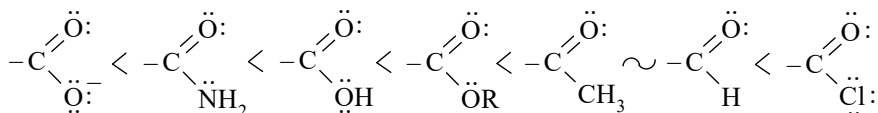
Правило 1. Величина М-эффекта растет с увеличением заряда заместителя. Ионы проявляют поэтому наиболее сильный М-эффект.



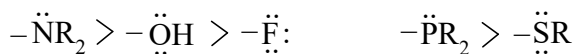
Правило 2. –М-эффект заместителей тем сильнее, чем больше электроотрицательность имеющих в заместителе элементов.



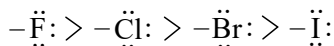
Правило 3. –М-эффект заместителей тем сильнее, чем меньше их внутренняя мезомерия (делокализация электронов), например:



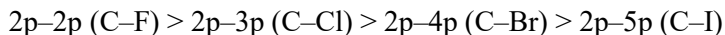
Правило 4. +М-эффект заместителя тем сильнее, чем меньше электроотрицательность гетероатома, входящего в его состав:



Исключение составляют галогены:

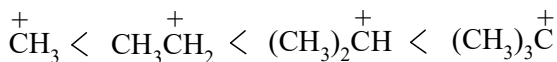


Причина это явления заключается в том, что эффективность перекрывания 2p-АО  $sp^2$ -гибридизованного углерода уменьшается с увеличением различий с p-орбиталями галогенов:

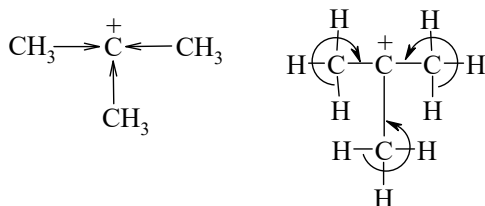


К разновидности положительного мезомерного эффекта относят и довольно слабое электронное взаимодействие – эффект сверхсопряжения (гиперконъюгации), проявляемый метильной группой  $\text{CH}_3$  (в меньшей степени  $\text{CH}_2\text{R}$  и  $\text{CHR}_2$ ), по отношению к  $\pi$ -электронной системе ( $\sigma, \pi$ -сопряжение) или к атому с p-орбиталью ( $\sigma, p$ -сопряжение).

Хотя сверхсопряжение является слабым электронным эффектом, его роль в стабилизации вторичных и, тем более, третичных свободных радикалов и карбокатионов за счет делокализации электронов весьма значительна. Так, например, устойчивость карбокатионов возрастает в ряду:

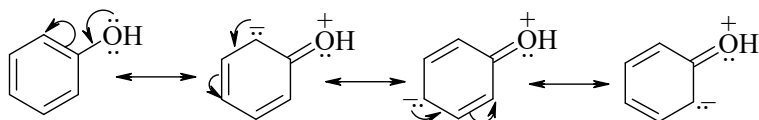


Наибольшая стабильность *трет*-бутил-катиона объясняется не только действием +I-эффекта большего числа  $\text{CH}_3$ -групп, но и делокализацией положительного заряда в результате  $\sigma, p$ -сопряжения, охватывающего три  $\sigma$ -МО связи  $\text{C}-\text{H}$  (по одной от каждой группы  $\text{CH}_3$ ):



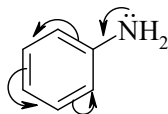
Для оценки влияния мезомерного эффекта заместителя на остальную часть молекулы и определения ее реакционного центра широко используется теория резонанса, в соответствии с которой строение молекулы представляется набором резонансных структур, отражающих распределение электронов.

Например:



При оценке влияния заместителя на распределение электронной плотности в молекуле, ионе или радикале необходимо учитывать результирующее действие индуктивного и мезомерного эффектов, которые могут иметь противоположные знаки (особенно, если заместитель содержит гетероатом с неподеленной электронной парой).

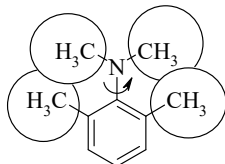
Например, в молекуле анилина аминогруппа  $-\text{NH}_2$  одновременно проявляет  $-I$ -эффект (за счет большей электроотрицательности атома азота по сравнению с углеродом) и  $+M$ -эффект (за счет участия неподеленной пары электронов в системе  $\pi$ -сопряжения):



Здесь аминогруппа является электронодонорным заместителем, так как преобладает более сильный  $+M$ -эффект. Отрицательный  $I$ -эффект относительно слаб (невелика разница в электроотрицательностях азота и углерода), а делокализация свободной электронной пары азота весьма значительна вследствие довольно эффективного  $p, \pi$ -перекрывания. Аналогичная ситуация характерна для групп  $\text{NH}_2$ ,  $\text{NHR}$ ,  $\text{NR}_2$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{OR}$ . В случае галогенов, напротив, преобладает  $-I$ -эффект, поскольку, кроме максимально электроотрицательного фтора (очень сильный  $-I$ -эффект),  $p$ -АО других атомов этой группы не способны к эффективному взаимодействию с  $p$ -АО углерода.

Следует иметь в виду, что знак электронного эффекта того или иного заместителя является относительным и зависит от того, с каким атомом связан данный заместитель. Так, если алкильная группа ( $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_5$  и т.п.) соединена ковалентной связью с металлом (например, в метилмагнийхлориде), то она проявляет  $-I$ , а не  $+I$ -эффект ( $\text{CH}_3 \leftarrow \text{MgCl}$ ).

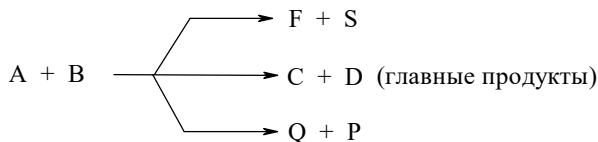
Объемные заместители могут создавать стерические препятствия мезомерии. Из принципа максимального перекрывания следует, что наибольший  $M$ -эффект наблюдается, когда атомы, участвующие в сопряжении, лежат в одной плоскости (система копланарна). Если же заместитель выходит из плоскости сопряжения с изменением ориентации своей АО, содержащей  $n$ -электроны, то говорят о наличии стерических препятствий мезомерии, например:



Пространственное воздействие двух  $\text{CH}_3$ -групп выводит диалкиламиногруппу  $-\text{NR}_2$  из плоскости бензольного кольца, вследствие чего её +M-эффект практически не может проявиться. Поэтому в данном случае аминогруппа реализует преимущественно -I-эффект.

### 1.6. Качественная оценка стабильности основных интермедиатов органических реакций

В органической химии химическая реакция редко протекает в одном направлении:



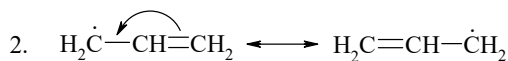
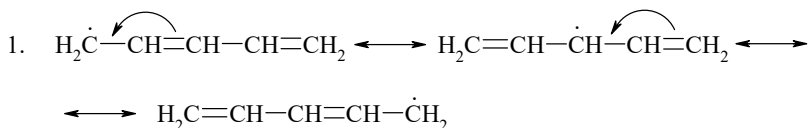
Умение оценивать стабильность основных интермедиатов органических реакций позволяет определять преимущественное направление протекания химического процесса, и тем самым из множества возможных продуктов реакции выбирать те, образование которых является преобладающим.

Основными интермедиатами органических реакций являются *свободные радикалы, катионы и анионы*.

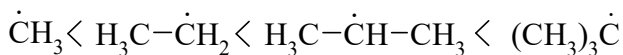
**Оценка стабильности свободных радикалов.** Различают *термодинамическую* и *кинетическую* стабильность свободных радикалов.

Рассмотрим термодинамическую стабильность свободных радикалов. Свободные радикалы, являясь незаряженными частицами, малочувствительны к полярным влияниям заместителей. Наиболее существенный вклад в их термодинамическую стабильность вносит делокализация спиновой плотности (неспаренного электрона). Чем больше степень делокализации спиновой плотности (её можно качественно оценить количеством возможных граничных структур), тем выше термодинамическая устойчивость и меньше реакционная способность свободного радикала.

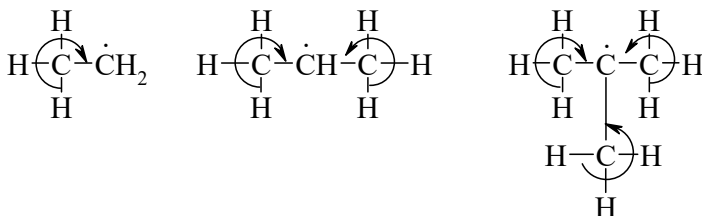
Например:



Устойчивость алкильных радикалов возрастает в следующем порядке:



Этот ряд можно объяснить, исходя из представлений о гиперконъюгации (сверхсопряжения) или, другими словами,  $\sigma, p$ -сопряжением:

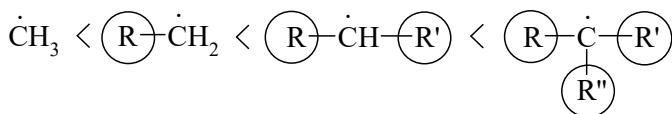


Однако классическое сопряжение вносит более существенный вклад в устойчивость радикалов по сравнению со сверхсопряжением:



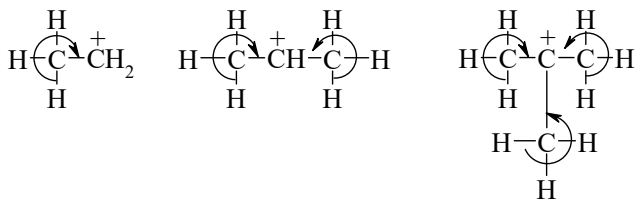
Рассмотрим кинетическую стабильность свободных радикалов.

Она зависит, главным образом, от пространственной доступности реакционного центра. Чем более экранированным оказывается атом, несущий неспаренный электрон, тем будет выше энергия активации взаимодействия с данной частицей и, соответственно, будет выше её кинетическая стабильность. Например:

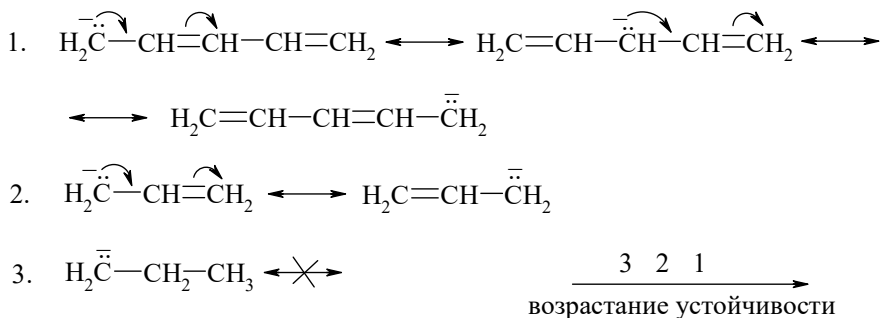




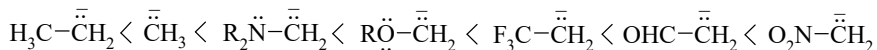




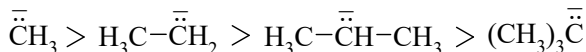
**Оценка стабильности анионов.** Также как и катионы, анионы с делокализованным отрицательным зарядом термодинамически более стабильны, чем анионы с локализованным зарядом. Причем чем выше степень делокализации, тем стабильнее структура:



Характер влияния полярных заместителей меняется на противоположный. Электронодонорные заместители уменьшают стабильность анионов, а электроноакцепторные, напротив, её увеличивают:



Логично предположить, что устойчивость алкильных анионов будет убывать в следующем порядке:



Следует помнить, что устойчивость и реакционная способность изменяются антибатно – чем выше устойчивость, тем меньше реакционная способность и наоборот.

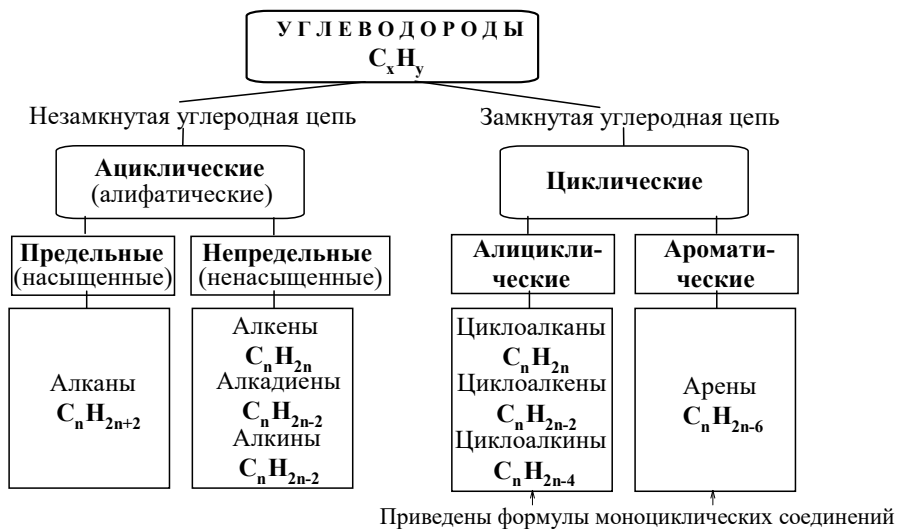
## 2. УГЛЕВОДОРОДЫ

Углеводороды – это органические соединения, в состав которых входят только два элемента: углерод и водород.

Природными источниками углеводородов являются нефть, каменный и бурый угли, природный и попутный (нефтяной) газы, сланцы и торф. К сожалению, запасы этих полезных ископаемых на Земле не безграничны.

Углеводороды весьма многочисленны и разнообразны. Для их классификации используют два основных структурных признака:

- 1) строение углеродной цепи (углеродного скелета) молекулы;
- 2) наличие в цепи кратных связей  $C=C$  и/или  $C\equiv C$  (степень ненасыщенности).



К алициклическим (алифатическим) углеводородам относятся алканы, алкены, алкадиены и алкины.

• Алканы – ациклические насыщенные (предельные) углеводороды общей формулы  $C_nH_{2n+2}$ .

Простейшие алканы:  $CH_4$  – метан,  $C_2H_6$  – этан,  $C_3H_8$  – пропан.

Двойная углерод – углеродная связь является отличительным признаком алкенов и алкадиенов.

- *Алкены – непредельные алифатические углеводороды, молекулы которых содержат одну двойную связь.*

Алкены образуют гомологический ряд с общей формулой  $C_nH_{2n}$ :  $C_2H_4$  (этилен),  $C_3H_6$  (пропилен),  $C_4H_8$  (бутилены) и т.д.

- *Алкадиены (диены) – непредельные алифатические углеводороды, молекулы которых содержат две двойные связи.*

Общая формула алкадиенов  $C_nH_{2n-2}$ .

- *Алкины (ацетиленовые углеводороды) – непредельные алифатические углеводороды, молекулы которых содержат тройную связь  $C\equiv C$ .*

Общая формула алкинов  $C_nH_{2n-2}$ .

Циклические соединения имеют замкнутую цепь углеродных атомов.

- *Арены или ароматические (бензоидные) углеводороды – это соединения, молекулы которых содержат устойчивые циклические группы атомов (бензольные кольца) с замкнутой системой сопряженных связей.*

## 2.1. Номенклатура углеводородов

*Номенклатура органических соединений – система правил, позволяющих дать однозначное название каждому индивидуальному веществу.*

В настоящее время общепризнанной является международная систематическая номенклатура ИЮПАК (IUPAC).

Правилами ИЮПАК для простейших **алканов** приняты исторически сложившиеся (тривиальные) названия:  $CH_4$  – *метан*,  $CH_3CH_3$  – *этан*,  $CH_3CH_2CH_3$  – *пропан*,  $CH_3CH_2CH_2CH_3$  – *бутан*,  $CH(CH_3)_3$  – *изобутан*.

Начиная с пятого гомолога, названия *нормальных* (неразветвленных) алканов строят в соответствии с числом атомов углерода, используя греческие числительные и суффикс **-ан**: *пентан* ( $C_5$ ), *гексан* ( $C_6$ ), *гептан* ( $C_7$ ), *октан* ( $C_8$ ), *нонан* ( $C_9$ ), *декан* ( $C_{10}$ ), *ундекан* ( $C_{11}$ ), *додекан* ( $C_{12}$ ), *тридекан* ( $C_{13}$ ), *тетрадекан* ( $C_{14}$ ), *пентадекан* ( $C_{15}$ ) и т.д.

В названиях *разветвленных* алканов используется *принцип замещения* (заместительная номенклатура ИЮПАК). Это значит, что углеводород с разветвленной цепью рассматривают как продукт замещения атомов водорода в нормальном (*n*-) алкане одновалентными углеводородными радикалами  $-R$  (т.е. остатками молекулы  $RH$ , из которой формально удален один атом водорода). При этом основу названия разветвленного алкана составляет название входящего в его конструкцию нормального алкана с наиболее длинной и наиболее разветвленной углеродной цепью.

Названия одновалентных углеводородных радикалов, произведенных от алканов, строят по названию соответствующего алкана, заменяя суффикс *-ан* на *-ил*. Общее название таких радикалов *алкилы* (обозн. Alk), общая формула:  $-C_nH_{2n+1}$  (см. *таблицу*).

Радикалы подразделяются на *первичные*, *вторичные* и *третичные* в зависимости от того, у какого атома углерода (первичного, вторичного или третичного) находится свободная валентность. Атом углерода, связанный в цепи только с одним углеродным атомом, называется *первичным*, с двумя атомами углерода – *вторичным*, с тремя – *третичным*.

Таблица

Углеводород		Радикал	Название радикала
CH <sub>4</sub>	метан	-CH <sub>3</sub>	метил
CH <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>	этан	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	этил
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	пропан	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	<i>n</i> -пропил
		-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	изопропил
CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	<i>n</i> -бутан	-CH <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	<i>n</i> -бутил
		-CH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>   CH <sub>3</sub>	<i>втор</i> -бутил
		-CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	изобутил
		-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	<i>трет</i> -бутил
CH <sub>3</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>3</sub>	изобутан		
CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	этен	-CH=CH <sub>2</sub>	винил
CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>3</sub>	пропен	-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	аллил
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	бензол	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	фенил
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	толуол	-CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	бензил

При построении названия разветвленного алкана соблюдается следующий порядок.

1. Выбирают главную углеродную цепь, которая должна быть самой длинной и наиболее разветвленной. Называют ее как соответствующий нормальный алкан.

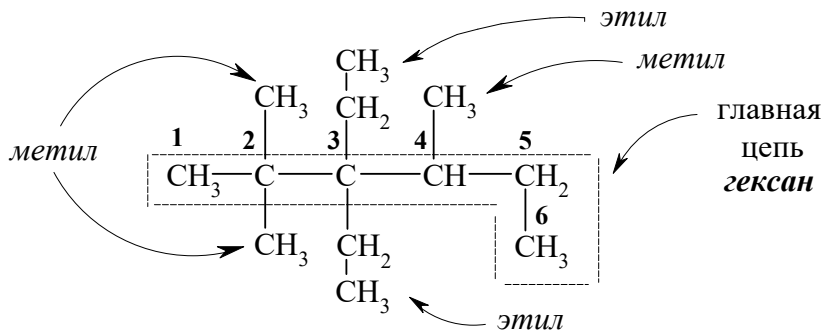
2. Нумеруют атомы углерода в цепи, начиная от конца, ближайшего к первому ответвлению.

3. Называют все радикалы (заместители), указав впереди цифры, обозначающие их местоположение в главной цепи. Эти цифры принято называть *локантами*. Если есть несколько одинаковых заместителей, то для каждого из них через запятую записывают локант, а их количество указывают умножающими приставками: *ди-*, *три-*, *тетра-* и т.д. Локанты ставят перед приставкой (префиксом) через дефис (например, *2,3-диметил*).

4. Названия всех заместителей располагают в алфавитном порядке, не включая в этот порядок умножающие приставки. Локанты и названия одного заместителя отделяют от другого дефисом. Например, *2-метил-4,4-диэтил*.

5. Объединяют все части названия по схеме: *префиксы* (локанты и названия углеводородных радикалов) и *корень* – название главной цепи как нормального алкана (греч. числительное + суффикс «ан»).

*Пример построения названия разветвленного алкана:*



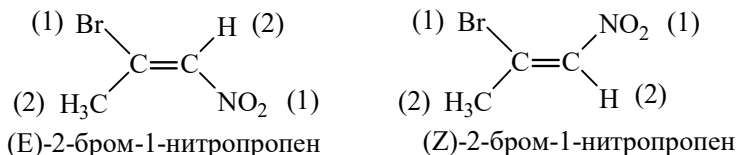
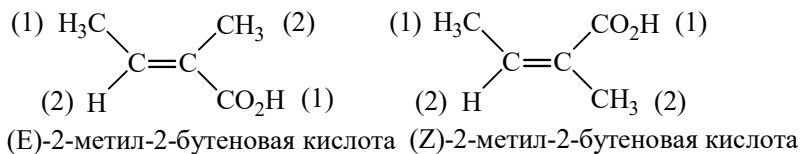
**2,2,4-триметил-3,3-диэтилгексан**

Простейшие **алкены** имеют тривиальные названия – этилен, пропилен, бутилены.

По систематической номенклатуре IUPAC за основу названия принимают самую длинную углеродную цепь, содержащую двойную связь, нумерация начинается с углеродного атома, расположенного ближе к двойной связи. Положение двойной связи обозначается цифрой. Цифрами обозначают и положения алкильных групп, связанных с основной цепью. В названии основной углеводородной цепи окончание **-ан** названия соответствующего алкана заменяют на **-ен**:



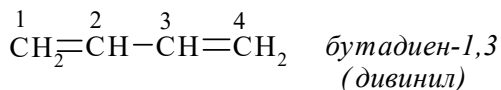
Для названия цис-, трансизомеров была создана E,Z-номенклатура. Используя систему Кана – Ингольда – Прелога (заместитель тем старше, чем больше порядковый номер в периодической системе атома, связанного с атомом углерода кратной связи, либо, если это атом углерода, то чем более он окислен), определяют сначала относительное старшинство заместителей, связанных с двойной связью, и дают им номера по старшинству 1 или 2. Если две наиболее старые группы расположены по одну сторону от плоскости  $\pi$ -связи, то конфигурация обозначается Z, если же по разные стороны, то E:



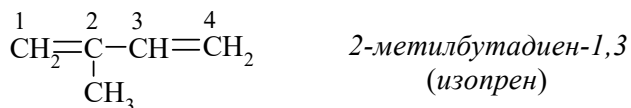
Названия **алкадиенов** производят от названий соответствующих алканов (с тем же числом атомов углерода), в которых последняя буква заменяется суффиксом **-диен**. По правилам ИУРАС главная цепь молекулы алкадиена должна включать обе двойные связи. Нумерация атомов углерода в цепи проводится так, чтобы двойные связи получили наименьшие номера.

Местоположение двойных связей указывается в конце названия, а заместителей – в начале названия.

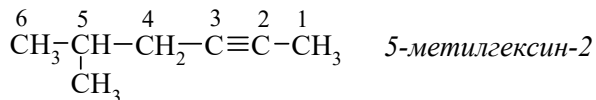
Например:



(название «дивинил» происходит от названия радикала  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  «винил»).



По систематической номенклатуре названия **ацетиленовых углеводородов** производят от названий алканов с тем же числом атомов углерода путем замены суффикса **-ан** на **-ин**: этан → **этин**; пропан → **пропин** и т.д. Главная цепь выбирается таким образом, чтобы она обязательно включала в себя тройную связь. Нумерацию углеродных атомов начинают с ближнего к тройной связи конца цепи. Цифра, обозначающая положение тройной связи, ставится обычно после суффикса **-ин**. Например:



Для простейшего алкина – **этина** – в номенклатуре ИЮПАК принято исторически сложившееся название – **ацетилен**. Поэтому алкины часто называют ацетиленовыми углеводородами, и названия несложных алкинов строят по принципу замещения атомов водорода в ацетилене на углеводородные радикалы (например, метилацетилен  $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$ , винилацетилен  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$ ).

Образованные из ацетилена и его простейших гомологов одновалентные радикалы имеют названия:

*этинил* -C≡CH, *пропаргил* -CH<sub>2</sub>-C≡CH, *пропин-1-ил* -C≡C-CH<sub>3</sub>.

Для **аренов** широко используются тривиальные названия (*толуол*, *ксилол*, *кумол* и т.п.). Систематические названия гомологов бензола строят из названия углеводородного радикала (приставка) и слова *бензол* (корень): C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH<sub>3</sub> – метилбензол (*толуол*), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> – этилбензол, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – изопропилбензол (*кумол*). Если радикалов два или более, их положение указывается номерами атомов углерода в кольце, с которыми они связаны. Нумерацию кольца проводят так, чтобы номера радикалов были наименьшими.

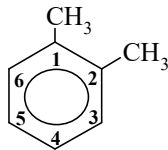
Для дизамещенных бензолов R-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-R используется также другой способ построения названий, при котором положение заместителей указывают перед тривиальным названием соединения приставками:

*орто*- (*о*-) заместители у соседних атомов углерода кольца, т.е. в положении 1,2-;

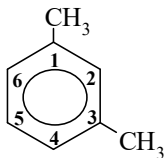
*мета*- (*м*-) заместители через один атом углерода (1,3-);

*пара*- (*п*-) заместители на противоположных сторонах (1,4-).

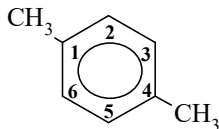
Например:



1,2-диметилбензол  
(*о*-ксилол)



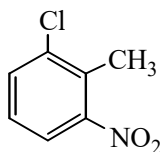
1,3-диметилбензол  
(*м*-ксилол)



1,4-диметилбензол  
(*п*-ксилол)

Если в бензоле имеется три и более заместителей, то их положение в кольце следует обозначать только цифрами. Во всех случаях названия заместителей перечисляют перед словом «бензол» в алфавитном порядке. Цифра 1 в названии может быть пропущена, заместитель, с которого начинается отсчет, в этом случае входит в основу названия:

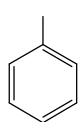




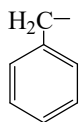
2-метил-3-нитрохлорбензол

Ароматические одновалентные радикалы (например,  $C_6H_5-$ ,  $RC_6H_4-$ ) имеют общее название *арил* и обозначаются символом **Ar**.

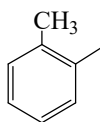
Радикалы бензола и толуола соответственно называют фенил-, бензил- и *о*-, *м*- и *п*-толил:



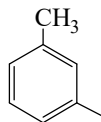
фенил



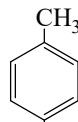
бензил



*о*-толил



*м*-толил

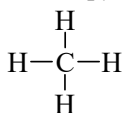


*п*-толил

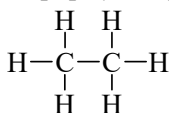
## 2.2. Электронное и пространственное строение углеводородов

**Химическое строение алканов** (порядок соединения атомов в молекулах) отражают их полные (развернутые) структурные формулы.

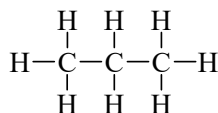
*Структурные формулы простейших алканов*



*метан*

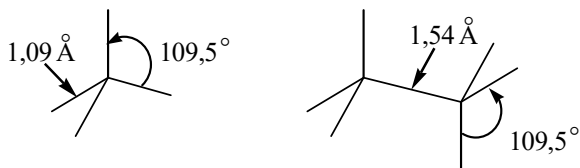


*этан*



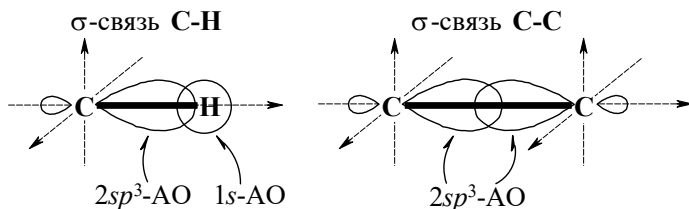
*пропан*

Из этих формул следует, что в алканах имеются два типа химических связей: **C–C** и **C–H**. Связь **C–C** является ковалентной неполярной. Связь **C–H** – ковалентная слабополярная, так как углерод и водород близки по электроотрицательности (2,5 для насыщенного углерода и 2,1 для водорода). Энергия связи **C–C** 348 кДж/моль, длина связи 0,154 нм. Связь **C–H** более прочная: ее энергия около 410 кДж/моль, длина связи 0,110 нм.



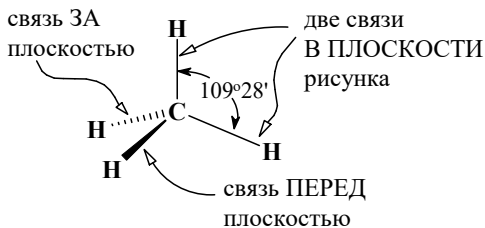
Структурные формулы не дают представления о пространственном строении молекул, которое существенно влияет на свойства вещества.

**Пространственное строение**, то есть взаимное расположение атомов молекулы в трехмерном пространстве, зависит от направленности атомных орбиталей (АО) этих атомов. Пространственное расположение АО углерода определяется типом его гибридизации. Насыщенный атом углерода в алканах связан с четырьмя другими атомами, т.е. его состояние соответствует  $sp^3$ -гибридизации. В этом случае каждая из четырех  $2sp^3$ -АО углерода участвует в осевом ( $\sigma$ -) перекрывании с  $1s$ -АО водорода или с  $2sp^3$ -АО другого атома углерода, образуя  $\sigma$ -связи C–H или C–C:

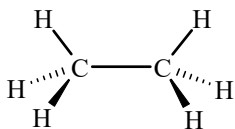


Четыре  $\sigma$ -связи углерода направлены в пространстве под углом  $109^\circ 28'$ , что соответствует минимальному отталкиванию между четырьмя связывающими парами электронов. Поэтому молекула простейшего представителя алканов – метана  $\text{CH}_4$  – имеет форму правильного тетраэдра, в центре которого находится атом углерода, а в вершинах – атомы водорода.

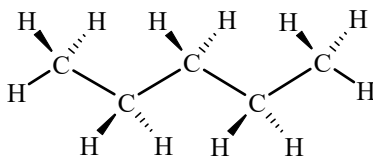
Пространственное строение метана можно представить с помощью стереохимической формулы.



В молекуле этана  $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$  два тетраэдрических  $sp^3$ -атома углерода образуют более сложную пространственную конструкцию. Для молекул алканов, содержащих свыше 2-х углеродных атомов, характерны изогнутые формы.



Этан



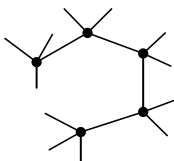
n-Пентан

Благодаря форме орбитали возможно свободное вращение атомов относительно связи C-C. При вращении перекрывание орбиталей не нарушается. Различные расположения атомов в молекуле алкана, которые могут взаимно превращаться друг в друга путем вращения вокруг C-C связи, называются конформациями. Энергия, необходимая для вращения, называется торсионной энергией (для этана – 3 ккал/моль или 12,56 Дж/моль).

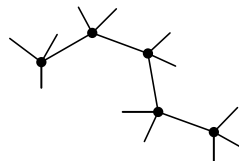
Конформации пентана:



зигзагообразная



клешневидная

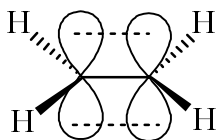


нерегулярная

## Строение алкенов

Электронную структуру этилена можно описать посредством четырех  $\sigma$ -связей C-H, одной  $\sigma$ - и одной  $\pi$ -связи C-C. Для образования  $\sigma$ -связей с тремя другими атомами каждый из атомов углерода

использует эквивалентные гибридные орбитали –  $sp^2$ -орбитали, представляющие собой комбинацию одной  $s$ - и двух  $p$ -орбиталей. Все образующиеся таким образом  $\sigma$ -связи лежат в одной плоскости и образуют угол  $120^\circ$ . Оставшиеся негибридные  $p$ -орбитали двух атомов углерода расположены перпендикулярно этой плоскости и взаимодействуют по типу бокового перекрывания, образуя  $\pi$ -связь, менее прочную, чем  $\sigma$ -связь, с соблюдением принципа максимального перекрывания.

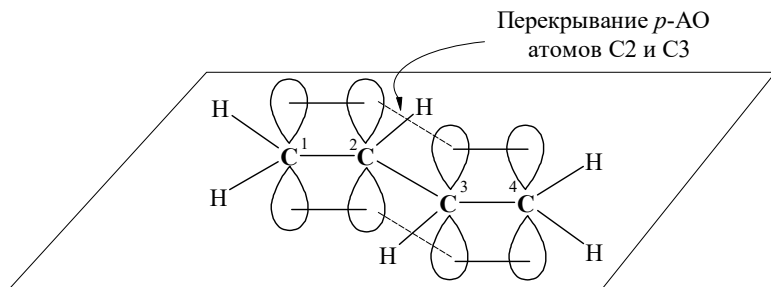


Энергия связи этилена при  $0^\circ\text{K}$  равна 130,4 ккал/моль. Длина связи C–C равна 0,1337 нм; C–H – 0,1085 нм.

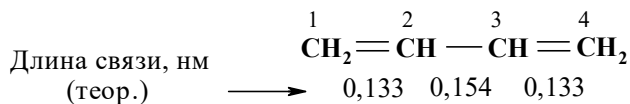
### Строение сопряженных диенов

Молекула бутадиена-1,3  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$  содержит четыре атома углерода в  $sp^2$ -гибридизованном состоянии.

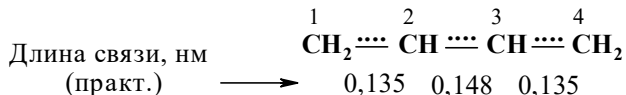
$\pi$ -электроны двойных связей образуют единое  $\pi$ -электронное облако (сопряженную систему) и делокализованы между всеми атомами углерода.



Гипотетическая структура молекулы бутадиена-1,3 с локализованными  $\pi$ -связями:



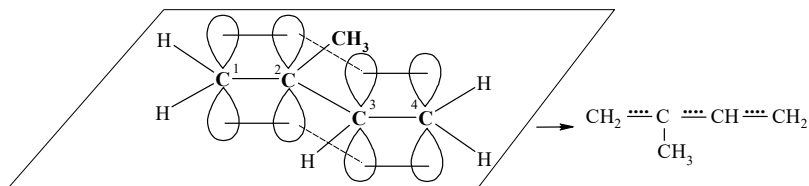
Реальная структура с делокализованными  $\pi$ -связями:



Порядок связей (число общих электронных пар) между атомами углерода имеет промежуточное значение между 1 и 2, т.е. нет чисто одинарной и чисто двойных связей. Поэтому строение бутадиена более точно отражает формула с делокализованными связями:



Аналогично построены молекулы изопрена (2-метилбутадиена-1,3)  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$ .



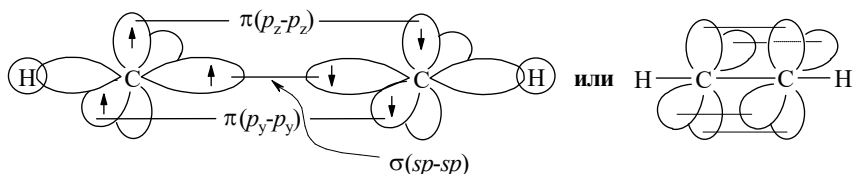
Образование единого  $\pi$ -электронного облака, охватывающего четыре атома углерода, приводит к возможности присоединения реагента по концам этой системы, то есть к атомам C(1) и C(4). Поэтому дивинил и изопрен, наряду с присоединением реагента по одной из двойных связей (1,2- или 3,4-), вступают в реакции *1,4-присоединения*.

### Строение алкинов

В молекулах алкинов тройная связь  $\text{C}\equiv\text{C}$  образована двумя атомами углерода в *sp*-гибризованном состоянии. Каждый из них имеет по две *2sp*-гибридных орбитали, направленных друг к другу под углом  $180^\circ$ , и две негибридных *2p*-орбитали, расположенных под углом  $90^\circ$  по отношению друг к другу и к гибридным орбиталам.

Тройная связь осуществляется тремя парами электронов и представляет собой комбинацию из одной  $\sigma$ - и двух  $\pi$ -связей.  $\sigma$ -связь возникает при осевом перекрывании *2sp*-гибридных орбиталей соседних атомов углерода; одна из  $\pi$ -связей образуется при боковом перекры-

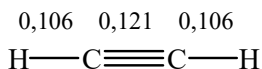
вании  $2p_y$ -орбиталей, другая – при боковом перекрывании  $2p_z$ -орбиталей. Образование связей на примере молекулы ацетилена  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$  можно изобразить в виде схемы:



$\pi$ -связи располагаются во взаимно перпендикулярных плоскостях.  $\sigma$ -связи, образуемые  $2sp$ -гибридными орбиталями углерода, располагаются на одной прямой (под углом  $180^\circ$  друг к другу). Поэтому молекула ацетилена имеет линейное строение.

Линейное расположение заместителей при тройной связи алкинов исключает для них возможность цис-, трансизомерии.

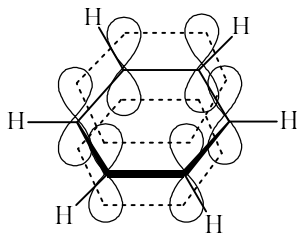
Тройная связь значительно короче двойной связи. Электронографические исследования показали, что ацетиленовая группировка имеет линейное строение:



Энергия связи  $\text{C}\equiv\text{C}$   $812 \cdot 10^3$  Дж/моль (128,5 ккал/моль), а энергия связи  $\equiv\text{C}-\text{H}$  543 кДж/моль, при этом связь  $\equiv\text{C}-\text{H}$  – самая прочная среди других  $\text{C}-\text{H}$  связей.

### Строение бензола

Каждый из шести атомов углерода в его молекуле находится в состоянии  $sp^2$ -гибридизации и связан с двумя соседними атомами углерода и атомом водорода  $\sigma$ -связями. Валентные углы между каждой парой  $\sigma$ -связей равны  $120^\circ$ . Таким образом, скелет  $\sigma$ -связей представляет собой правильный шестиугольник, в котором все атомы и все  $\sigma$ -связи  $\text{C}-\text{C}$  и  $\text{C}-\text{H}$  лежат в одной плоскости.  $p$ -АО углерода расположены перпендикулярно плоскости  $\sigma$ -скелета. Они образуют единое циклическое  $\pi$ -электронное облако, сосредоточенное над и под плоскостью кольца.



Все углерод-углеродные связи в бензоле равноценны, их длина равна 0,140 нм, что соответствует промежуточному значению между длиной простой связи С–С (0,154 нм) и двойной С=C (0,134 нм).

Делокализация шести  $\pi$ -электронов в циклической системе понижает энергию молекулы (в бензоле на 150,5 кДж/моль). Это и определяет повышенную термодинамическую устойчивость (ароматичность) бензольного кольца.

На основании изучения циклических сопряженных систем установлено, что соединения ароматично, если оно подчиняется *правилу Хюккеля*:

- *Повышенной термодинамической стабильностью (ароматичностью) обладают только такие моноциклические сопряженные системы (полиены), которые имеют плоское строение и содержат в замкнутой цепи сопряжения  $4n + 2$   $\pi$ -электронов (где  $n$  – целое число: 0, 1, 2, 3 и т.д).*
- *Циклы, содержащие  $4n$   $\pi$ -электронов, антиароматичны (дестабилизированы).*

### 2.3. Изомерия

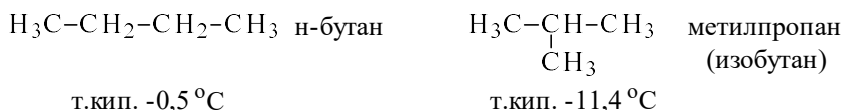
- *Изомерия – явление существования соединений (изомеров), которые имеют одинаковый качественный и количественный состав, но разное строение и свойства.*

В зависимости от характера отличий в строении изомеров различают *структурную* и *пространственную* изомерию.

## Структурная изомерия

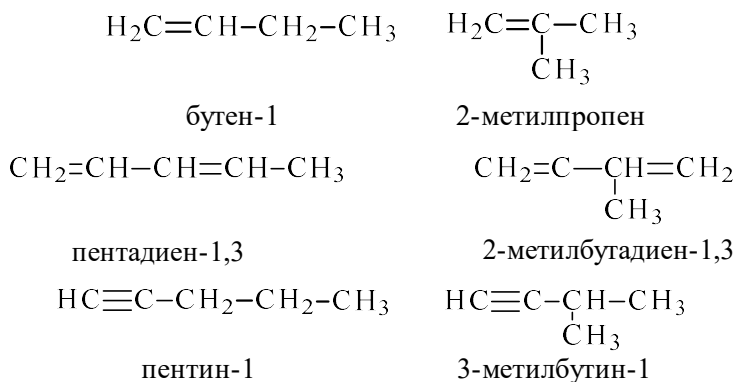
**Структурные изомеры** – соединения одинакового состава (одной молекулярной формулы), отличающиеся порядком связывания атомов, то есть химическим строением молекул. Строение таких изомеров отражается структурными формулами.

Причиной структурной изомерии **алканов** является способность атомов углерода образовывать цепи различного строения. Этот вид изомерии называется **изомерией углеродного скелета**. В ряду алканов такая изомерия проявляется начиная с алкана  $C_4H_{10}$ , который может существовать в виде двух изомеров:



С увеличением числа углеродных атомов в молекуле количество изомеров резко возрастает. Например, молекулярной формуле  $C_5H_{12}$  соответствуют 3 изомера, число возможных изомеров  $C_8H_{18}$  равно 18,  $C_{10}H_{22}$  – 75, а  $C_{20}H_{42}$  – более 300 тыс.

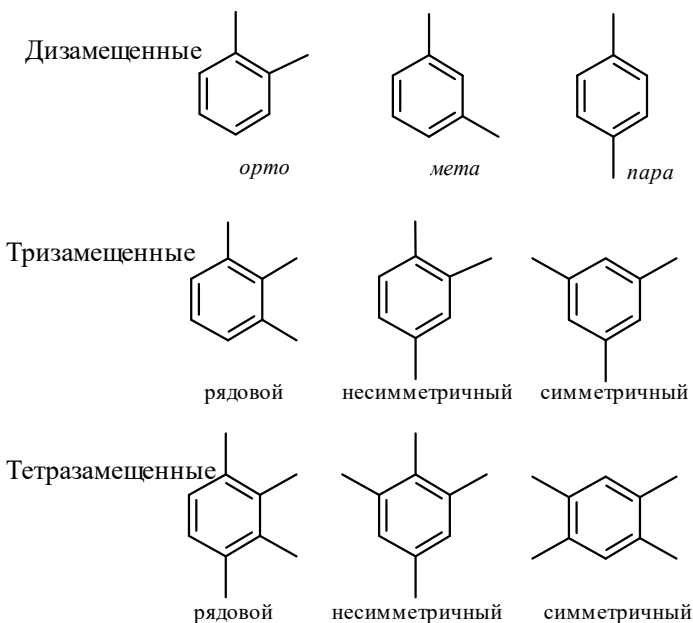
Этот тип изомерии характерен и для **непредельных углеводородов**:



В ряду **аренов** структурная изомерия проявляется как:

1) изомерия положения заместителей для *ди-*, *три-* и *тетра-*замещенных бензолов (например, *о-*, *м-* и *п-*ксилолы);

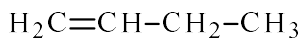




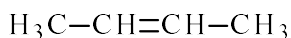
2) изомерия углеродного скелета в боковой цепи, содержащей не менее 3-х атомов углерода ( $C_6H_5-CH_2CH_2CH_3$  – *n*-пропилбензол и  $C_6H_5-CH(CH_3)_2$  – изопропилбензол или *кумол*);

3) изомерия заместителей R, начиная с  $R = C_2H_5$ , (например, молекулярной формуле  $C_8H_{10}$  соответствуют 4 изомера: *o*-, *m*-, *n*-ксилолы  $CH_3-C_6H_4-CH_3$  и этилбензол  $C_6H_5-C_2H_5$ );

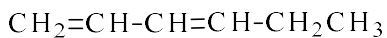
В ряду непредельных углеводородов структурная изомерия связана также с **положением двойной связи**:



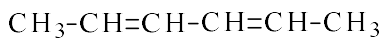
буген-1



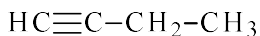
буген-2



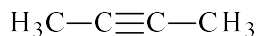
гексадиен-1,3



гексадиен-2,4



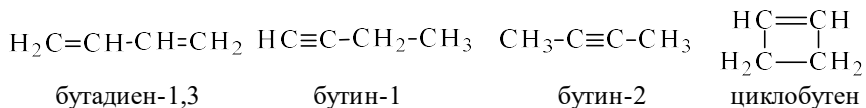
бутин-1



бутин-2

Кроме того, для непредельных углеводородов характерна **межклассовая изомерия**.

Например, формуле  $C_4H_6$  соответствуют следующие соединения:



Для ароматических углеводородов также характерна межклассовая изомерия с непредельными соединениями. Например, формулу  $C_6H_6$  кроме бензола имеют соединения  $CH_2=CH-C\equiv C-CH=CH_2$ ,  $CH\equiv C-CH=CH-CH=CH_2$  и т.п., а также ненасыщенные циклы.

### Пространственная изомерия

*Пространственные изомеры (стереоизомеры)* – соединения одинакового состава, имеющие одинаковое химическое строение (одну структурную формулу), но различное расположение атомов молекул в трехмерном пространстве. Строение стереоизомеров изображают стереохимическими и проекционными формулами.

Из разновидностей стереоизомерии для **алканов** характерны:

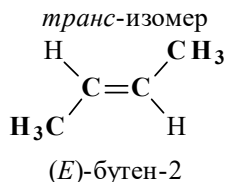
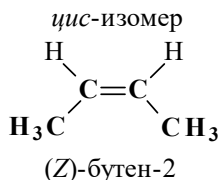
– *оптическая изомерия (энантиомерия)*, обусловленная отсутствием симметрии в молекулах стереоизомеров, содержащих асимметрический атом углерода (например,  $C_2H_5-C^*H(CH_3)C_3H_7$  – 3-метилгексан);

– *конформационная изомерия*, возникающая при внутримолекулярном вращении по  $\sigma$ -связям C–C.

Пространственная изомерия **непредельных углеводородов** связана с различным положением заместителей относительно двойной связи, вокруг которой невозможно внутримолекулярное вращение ( **$\pi$ -диастереомерия**).

**Алкены**, имеющие у каждого из двух атомов углерода при двойной связи различные заместители, могут существовать в виде двух  $\pi$ -диастереомеров (*цис*- и *транс*-, или *Z*- и *E*-), отличающихся расположением заместителей относительно плоскости  $\pi$ -связи. Например, в молекуле бутена-2 группы  $CH_3$  могут находиться либо по одну сто-

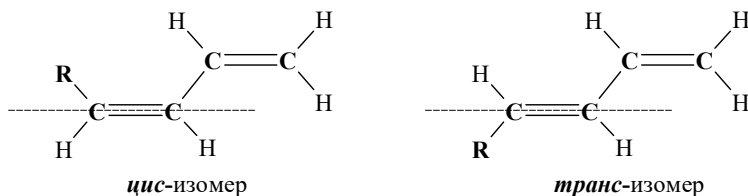
рону от плоскости  $\pi$ -связи в *цис*-изомере, либо по разные стороны в *транс*-изомере. Пространственное строение  $\pi$ -диастереомеров отражают их проекционные формулы:



*E,Z*-номенклатура применяется в более сложных случаях и является более общей, тогда как обозначения *цис*- или *транс*- применимы не всегда. В ее основе лежит принцип старшинства заместителей Ингольда-Прелога. Если старшие заместители находятся по одну сторону двойной связи, то конфигурацию обозначают префиксом *Z*- (от нем. *zusammen* – вместе), если старшие заместители находятся по разные стороны двойной связи, то конфигурацию обозначают префиксом *E*- (от нем. *entgegen* – напротив).

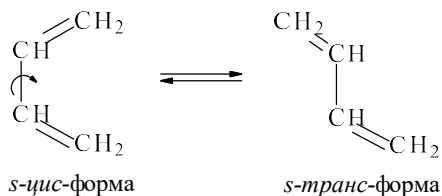
$\pi$ -диастереомеры отличаются не только физическими, но и химическими свойствами, поскольку сближение или удаление частей молекулы друг от друга в пространстве способствует или препятствует химическому взаимодействию.

**Диены**, имеющие различные заместители при углеродных атомах у двойных связей, подобно алкенам, проявляют  $\pi$ -диастереомерию.



Кроме того, связь между атомами С-2 и С-3 диеновой системы имеет в некоторой степени двосвязанный характер. Это приводит к тому, что свободное вращение вокруг такой связи затруднено, и, следовательно, возможно существование двух конформеров, различающихся расположением двойных связей относительно одинарной свя-

зи. Такие геометрические формы молекулы диена называют *s-цис*- и *s-транс*-конформерами (*s* – от англ. *Single* – простой). Эти конформеры могут переходить друг в друга вследствие вращения вокруг формально простой связи. По энергетическому состоянию *s-транс*-форма на 11 кДж/моль стабильнее *s-цис*-формы:



Некоторые химические реакции сопряженных диенов идут избирательно только с определенной пространственной формой.

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

В замещенных **аренах** пространственная изомерия относительно бензольного кольца отсутствует.

## 2.4. Способы получения углеводов

Углеводороды выделяют из природных источников (природный и попутный нефтяной газы, нефть) и получают с помощью различных методов, основанных на химических превращениях.

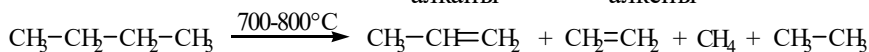
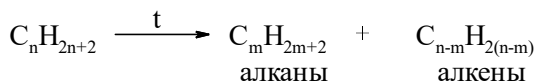
### Методы получения алканов:

#### 1. Крекинг нефти.

*Крекинг* – процесс термического разложения углеводородов, в основе которого лежат реакции расщепления углеродной цепи крупных молекул с образованием соединений с более короткой цепью. Термический и каталитический крекинг алканов являются основой переработки нефти.

При температуре 450–700°C в молекулах алканов (условно, RCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>R') прежде всего гомолитически разрываются связи С–С (более прочные связи С–Н при такой температуре в основном сохраняются). Образовавшиеся радикалы R• и •CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>R' в результате дис-

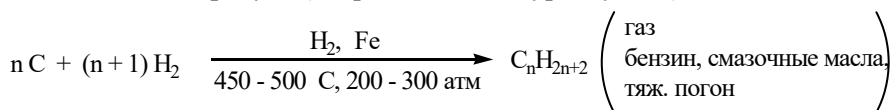
пропорционирования превращаются в алканы  $RH$  и алкены  $CH_2=CHR'$  с меньшим числом углеродных атомов. В общем виде этот процесс можно выразить схемой:



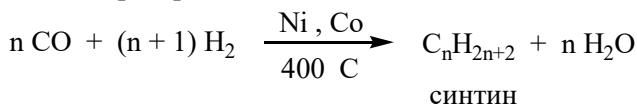
При более высокой температуре (свыше  $1000^\circ C$ ) происходит разрыв не только связей  $C-C$ , но и более прочных связей  $C-H$ . Например, термический крекинг (пиролиз) метана используется для получения сажи (чистый углерод) и водорода:  $CH_4 \rightarrow C + 2H_2$

При каталитическом крекинге процесс деструкции алканов сопровождается реакциями их изомеризации и дегидрирования.

2. Метод Бергиуса (гидрогенизация бурых углей):

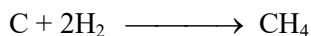


3. Метод Фишера-Тропша

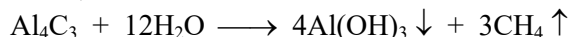


Синтин – смесь углеводородов.

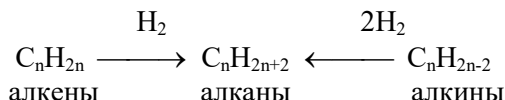
4. Метан, помимо основного источника (природного газа), получают газификацией твердого топлива (гидрогенизацией углей) при повышенной температуре и давлении, катализатор  $Ni$ :



5. Метан в лаборатории получают при разложении карбидов металлов (метанидов) водой:



6. Гидрирование алкенов и алкинов над катализаторами ( $Pt, Pd, Ni$ ):



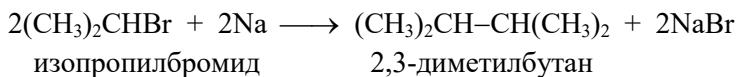
Для восстановления кратных связей используют также водород в момент выделения (натрий + этанол или цинк + кислота).

7. Восстановление галогеналканов:

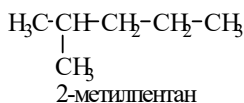
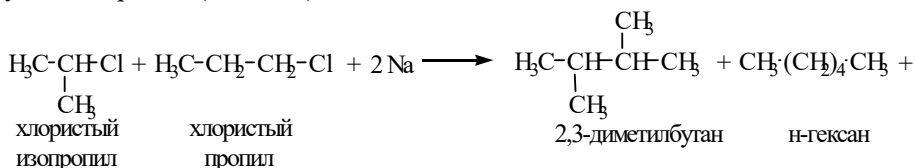


8. Реакция Вюрца – синтез из галогеналканов при действии металлическим натрием. Этим методом получают симметричные алканы, молекулы которых состоят из двух тождественных углеводородных фрагментов (способ удвоения углеродного скелета).

Например:

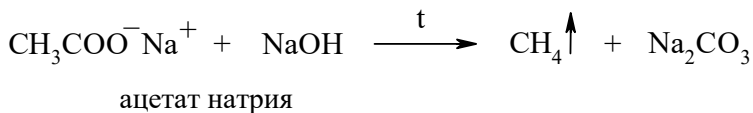


Если в реакции Вюрца использовать в качестве исходных веществ различные галогенпроизводные, то образуется смесь трех различных углеводородов (алканов).

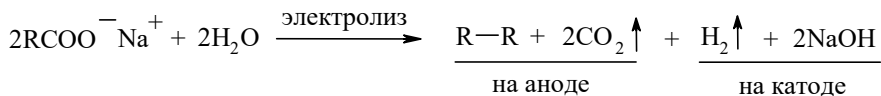


9. Получение алканов из солей карбоновых кислот:

а) сплавление со щелочью (*реакция Дюма*)



б) анодный синтез (*реакция Кольбе*)

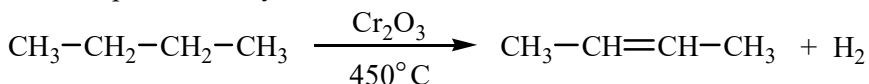


## Общие методы получения непредельных углеводов

Непредельные углеводороды могут быть получены реакциями отщепления (элиминирования) из алканов и различных функциональных производных.

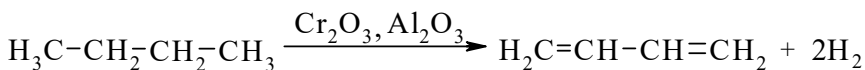
### 1. Дегидрирование.

**Алкены** от  $C_2$  до  $C_4$  получают дегидрированием алканов. Например, при дегидрировании бутана образуются бутены. В качестве катализаторов используют оксиды металлов:

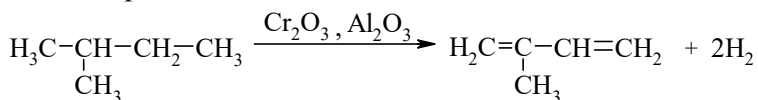


Путем каталитического двухстадийного дегидрирования алканов (через стадию образования алкенов) получают **диены**.

Например, дивинил из бутана, содержащегося в газах нефтепереработки и в попутных газах:



Каталитическим дегидрированием изопентана (2-метилбутана) получают изопрен:



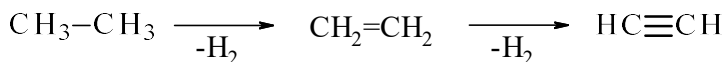
Пиролиз низших алканов позволяет получить **ацетилен**:

а) метана



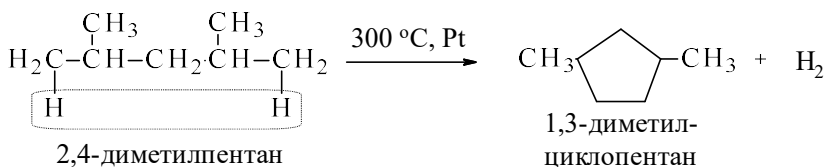
Время контакта очень небольшое (0,1 с), затем следует быстрое охлаждение. Примерно треть получаемого в США ацетилена производится таким способом.

б) этана или этилена

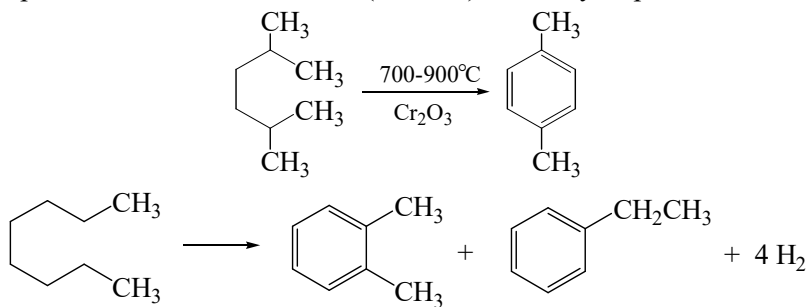


**Циклоалканы** могут быть получены в реакции *дегидроциклизации* алканов, содержащих в основной цепи более 4-х атомов углерода.

Дегидрирование с замыканием цепи в цикл происходит благодаря способности молекул принимать клешневидные конформации.



**Бензол и его гомологи** получают дегидроциклизацией алканов, содержащих в основной цепи 6 (и более) атомов углерода:

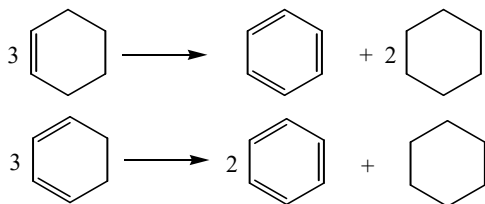


Реакция идет через промежуточное образование циклогексана и его производных, которые далее также подвергаются дегидрированию.

Дегидрирование циклогексана и его гомологов также приводит к образованию ароматических соединений:



«Необратимый катализ» Н.Д. Зелинского – ароматизация непредельных гидроароматических углеводородов: циклогексен, циклогексадиен-1,3 в присутствии Pt, Pd легко превращаются в бензол:

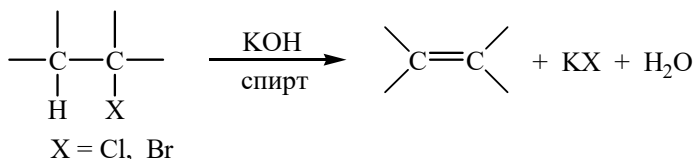




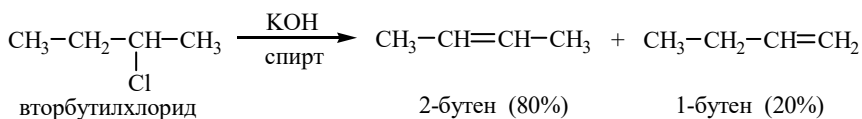
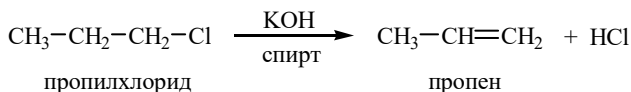
Водород, выделяющийся при дегидрировании исходных продуктов до бензола, гидрирует еще не вступившие в реакцию циклогексен или циклогексадиен-1,3.

## 2. Дегидрогалогенирование алкилгалогенидов.

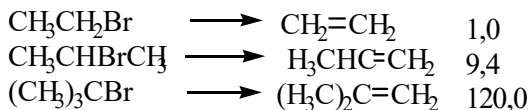
В реакции дегидрогалогенирования используют третичные, вторичные и первичные галогеналканы. Реакцию проводят в среде этилового спирта в присутствии основания (KOH, NaOH) или при действии третбутилата калия в ДМСО:



Например:

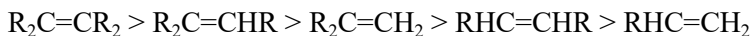


Чем устойчивей алкен, тем легче он образуется в реакции дегидрогалогенирования. Относительная скорость образования алкенов:

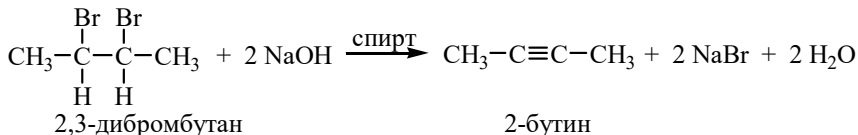
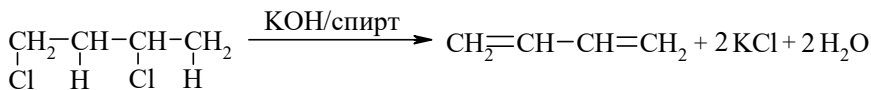


Реакционная способность алкилгалогенидов уменьшается в порядке третичный > вторичный > первичный.

Ряд легкости образования алкенов:

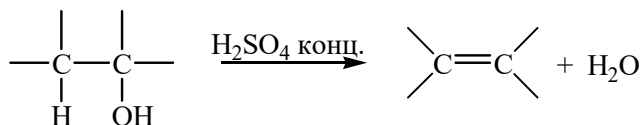


Аналогично могут быть получены **1,3-диены и алкины**:

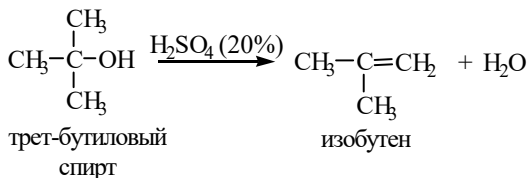
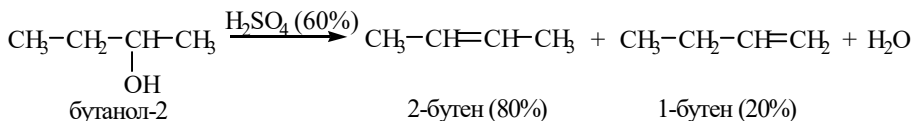
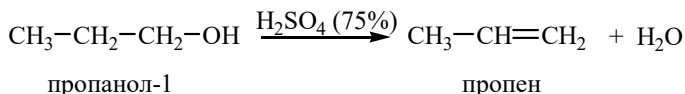
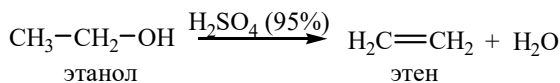


Реакцию проводят при действии концентрированной щелочи при повышенной температуре.

**3. Дегидратация спиртов** (в присутствии серной или 85-процентной фосфорной кислот):



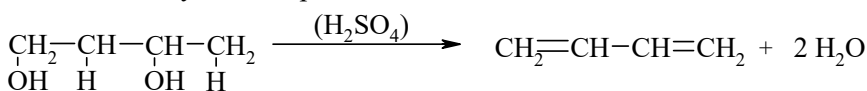
Легкость реакции дегидратации изменяется в ряду третичные > вторичные > первичные спирты.



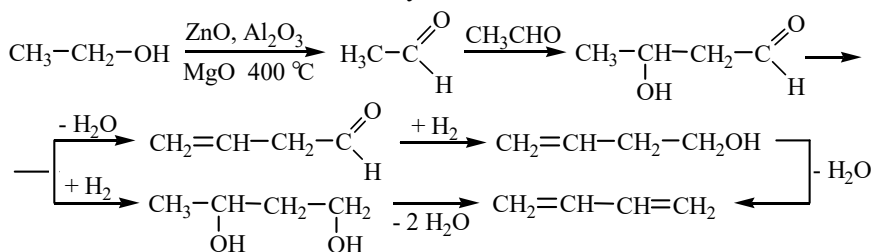
Изомерный состав продуктов в реакциях дегидрогалогенирования и дегидратации находится в соответствии с **правилом Зайцева**: протон отщепляется от углерода с наименьшим числом водородных атомов, т.е. вторичные или третичные галогениды и спирты при отщеплении образуют олефины с наибольшим числом алкильных групп при кратной связи.

Правило Зайцева объясняет существование наиболее замещенного, термодинамически более устойчивого алкена.

Дегидратация гликолей (двухатомных спиртов, или алкандиолов) позволяет получать сопряженные диены:



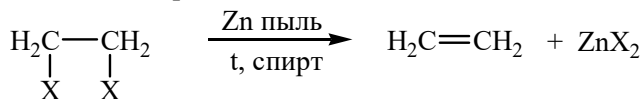
Синтез дивинила по Лебеву:



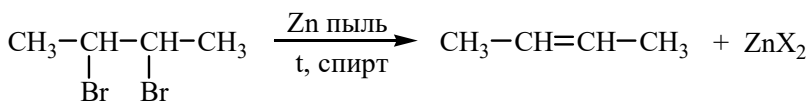
## Специальные методы получения непредельных углеводородов

### Получение алкенов

1. Дегалогенирование вицинальных дигалогенидов:



X = Cl, Br

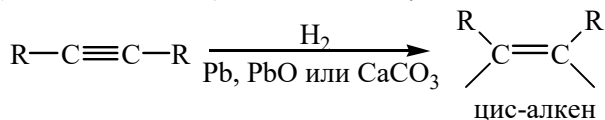


2,3-дибромбутан

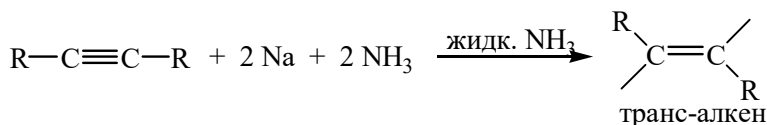
2-бутен

## 2. Восстановление алкинов.

Выбор метода восстановления позволяет получить либо *цис*-, либо *транс*-изомеры. Так, например, использование катализаторов Линдлара (Pd, PbO и CaCO<sub>3</sub>) позволяет получить *цис*-изомер:

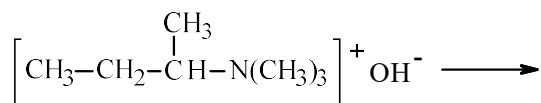


Восстановление натрием или литием в жидком аммиаке или этиламине приводит к *транс*-алкенам:

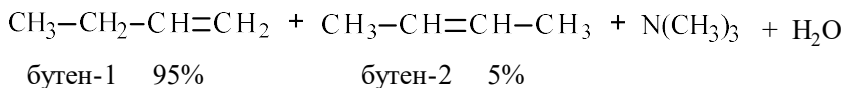


## 3. Расщепление четвертичных аммониевых оснований.

При нагревании водных растворов четвертичных аммониевых оснований происходит отщепление от соседних атомов углерода триалкиламина и протона, связываемого гидроксид-ионом в молекулу воды. В результате образуется алкен. В отличие от реакций дегидрогалогенирования и дегидратации в данном случае атом водорода отщепляется от наиболее гидрогенизированного атома углерода. Этот способ удобен для получения алкенов с концевым положением кратной связи:



гидроксид *втор*-бутилтриметиламмония

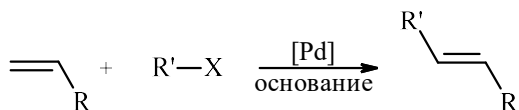


4. Реакция Виттига – присоединение илидов фосфора к карбонильным соединениям. При взаимодействии альдегидов и кетонов с фосфоранами (илидами фосфора) образуются алкены:



В настоящее время это наиболее удобный метод получения алкенов

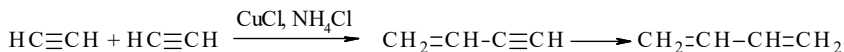
5. Реакция Хека – катализируемое комплексами палладия сочетание алкил- и арилгалогенидов с алкенами, содержащими при двойной связи хотя бы один атом водорода. Первоначально реакция была открыта как сочетание арилртутных соединений с алкенами в присутствии солей палладия, однако в середине 1980-х годов появился каталитический вариант и удобные методы проведения этой реакции.



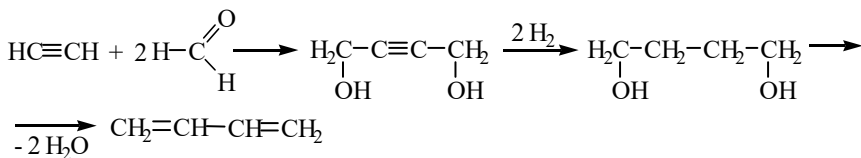
### Получение сопряженных диенов

#### 1. Бутадиен из ацетилена

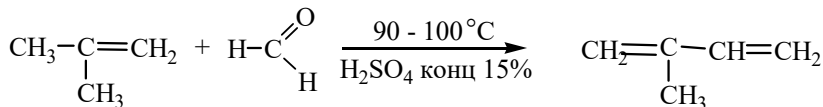
##### а) димеризация ацетилена



##### б) Синтез Ренне

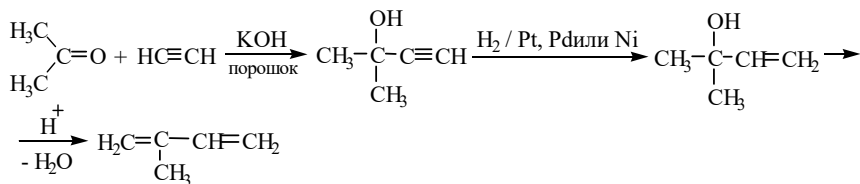


#### 2. Реакция Принса – синтез изопрена

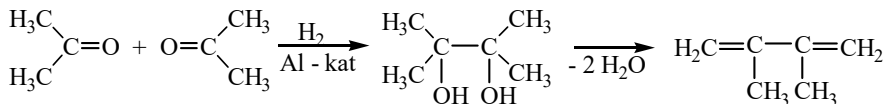


Катализаторами служат соли фосфорной кислоты на оксиде кремния  $\text{SiO}_2$ .

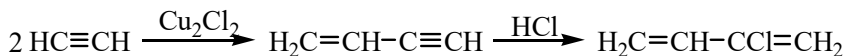
#### 3. Изопрен из ацетона (способ Фаворского):



4. Синтез 2,3-диметилбутадиена-1,3:

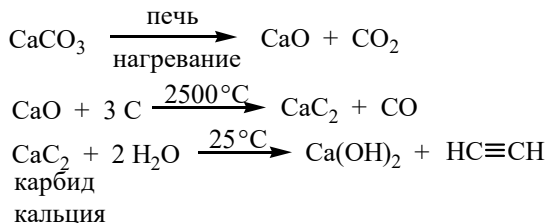


5. Синтез хлоропрена:



### Способы получения алкинов

1. Промышленный метод получения ацетилена из карбида кальция

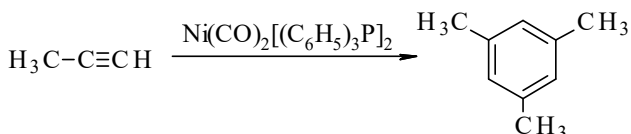


Для производства 1 кг ацетилена, требуется 1 квт/час энергии, поэтому разрабатываются другие методы синтеза: плазмохимические превращения угля, углеродсодержащих промышленных и бытовых отходов, получение ацетилена из природного газа, оксида углерода.

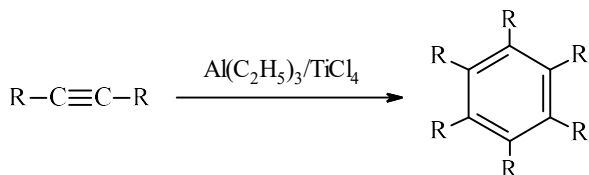
2. Алкилирование солей ацетилена будет обсуждаться в следующем разделе.

### Способы получения бензола и его гомологов

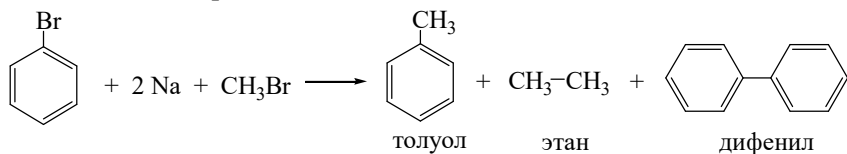
1. Тримеризация алкинов (Реппе, Зелинский):



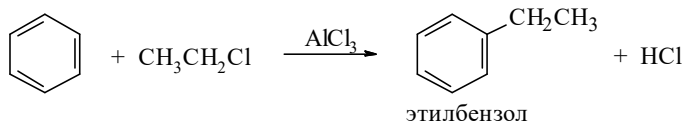
Модификация Циглера:



2. Реакция Вюрца-Фиттига:



3. Получение алкилбензолов реакцией алкилирования:



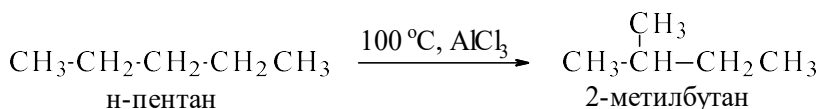
## 2.5. Химические свойства углеводородов

Реакции углеводородов можно разделить на следующие типы:

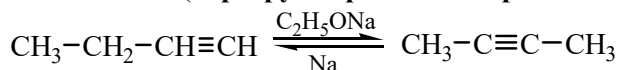
- 1) реакции с участием атомов водорода при  $sp^3$ -гибридном атоме углерода – реакции замещения или его отщепление (дегидрирование);
- 2) реакции присоединения по кратным связям;
- 3) реакции с участием атомов водорода при  $sp^2$ - и  $sp$ -гибридном атоме углерода;
- 4) реакции с разрывом C–C связей – реакции *разложения* (крекинг алканов) и реакции *изомеризации* углеродного скелета;
- 5) реакции окисления углеводородов могут происходить как с участием связей C–C, так и C–H.

### Изомеризация

Алканы нормального строения под влиянием катализаторов и при нагревании способны превращаться в разветвленные алканы без изменения состава молекул, то есть вступать в реакции изомеризации. В этих реакциях участвуют алканы, молекулы которых содержат не менее 4-х углеродных атомов. Например:



Алкины с крайней тройной связью в при действии металлического натрия в спирте перегруппировываются в алкины с более замещенной тройной связью (**перегруппировка Фаворского А. Е.**):



### Дегидрирование

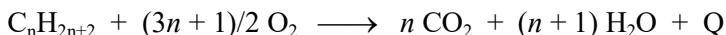
При нагревании алканов и циклоалканов в присутствии катализаторов происходит их *каталитическое дегидрирование* – разрыв связей С–Н и отщепление атомов водорода. Катализаторы – металлы (Pt, Pd, Ni, Fe) или оксиды металлов (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO). Эти реакции используются для получения непредельных углеводородов (см. разд. 2.4, стр. 44).

### Окисление

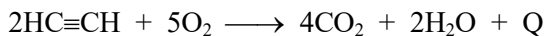
В зависимости от условий реакции углеводороды могут окисляться с образованием различных соединений.

Все углеводороды горят при внесении их в открытое пламя. Горение углеводородов приводит к разрыву всех связей С–С и С–Н и сопровождается выделением большого количества тепла (экзотермическая реакция). Этот процесс широко применяется для получения энергии в двигателях внутреннего сгорания, в тепловых электростанциях и др.

Уравнение реакции горения алканов в общем виде:



При сгорании (полном окислении) ацетилена выделяется большое количества тепла:



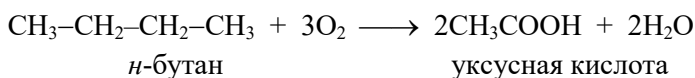
Температура ацетиленово-кислородного пламени достигает 2800-3000°С. На этом основано применение ацетилена для сварки и резки



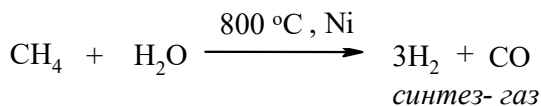
металла. Ацетилен образует с воздухом и кислородом взрывоопасные смеси. В сжатом, и особенно в сжиженном состоянии он способен взрываться от удара. Поэтому ацетилен хранится в стальных баллонах в виде растворов в ацетоне, которым пропитывают асбест или кизельгур.

При обычной температуре алканы не окисляются даже сильными окислителями ( $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{KMnO}_4$  и т.п.).

*Неполное окисление* алканов в присутствии катализаторов при относительно невысокой температуре сопровождается разрывом только части связей С–С и С–Н. Каталитическое окисление используется для получения ценных кислородсодержащих продуктов: карбоновых кислот, кетонов и др. Например, при неполном окислении *n*-бутана получают в промышленности уксусную кислоту:

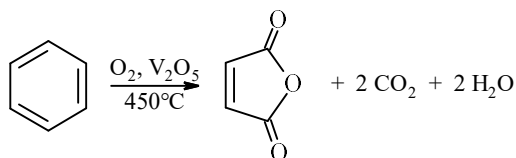


Практическое значение имеет реакция неполного окисления метана перегретым водяным паром, в результате которой образуется смесь оксида углерода (II) с водородом – *синтез-газ*:



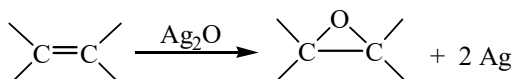
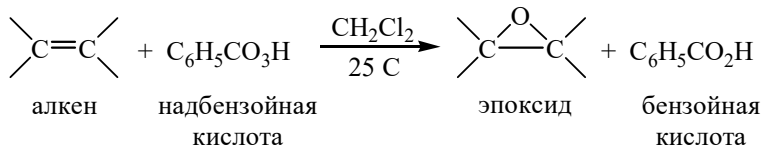
Синтез-газ служит сырьем в производстве синтетического бензина (алканы  $\text{C}_6\text{--C}_{12}$ ), метанола, формальдегида (*оксосинтез*) и других органических веществ, а также водорода.

Бензол не окисляется даже под действием сильных окислителей ( $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и т.п.). Поэтому он часто используется как инертный растворитель при проведении реакций окисления других органических соединений. В жестких условиях в присутствии оксида ванадия (V) бензол окисляется в малеиновый ангидрид:

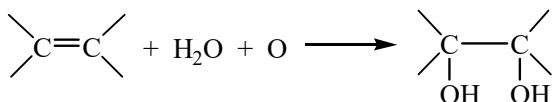


При неполном окислении непредельных углеводородов в зависимости от условий разрывается или только  $\pi$ -связь, или и  $\pi$ -связь, и  $\sigma$ -связь.

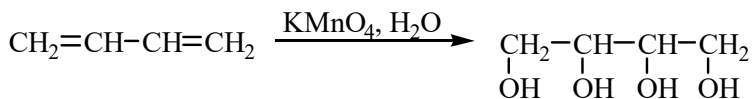
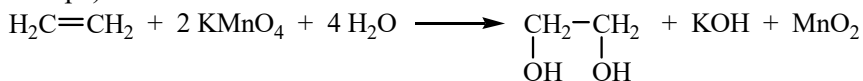
### Эпоксирирование (реакция Прилежаева):



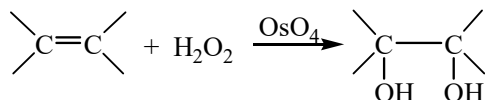
### Гидроксилирование (образование гликолей, реакция Вагнера):



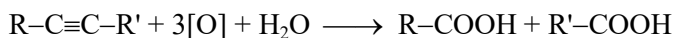
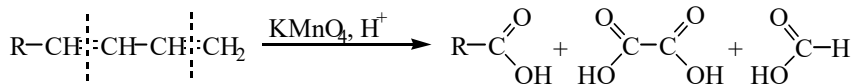
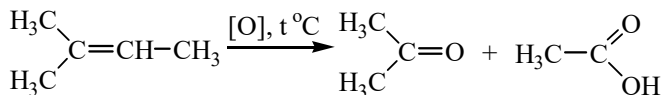
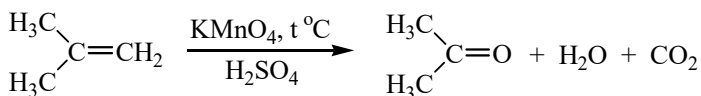
Гидроксилирование алкенов – наиболее важный из методов синтеза гликолей (двухатомные спирты). Обычные окислители легко превращают алкены в гликоли. При помощи перманганата калия гидроксилирование проводят при комнатной температуре, перемешивая алкен с нейтральным или слабощелочным раствором  $\text{KMnO}_4$  (реакция Вагнера).



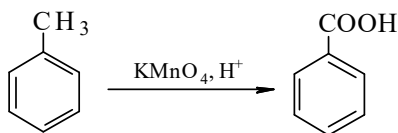
Вместо  $\text{KMnO}_4$  можно использовать  $\text{H}_2\text{O}_2$  в присутствии  $\text{OsO}_4$  (реакция Криге):



**Окисление** непредельных углеводородов **перманганатом калия в кислой среде** при нагревании с приводит к разрыву  $\text{C}=\text{C}$  связи с образованием кетонов и карбоновых кислот в зависимости от строения исходного соединения:

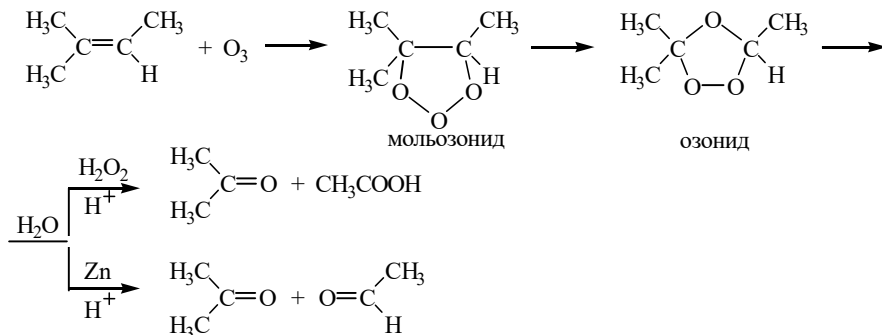


Окисление алкилпроизводных бензола идет с образованием карбоксилсодержащих бензольных производных:

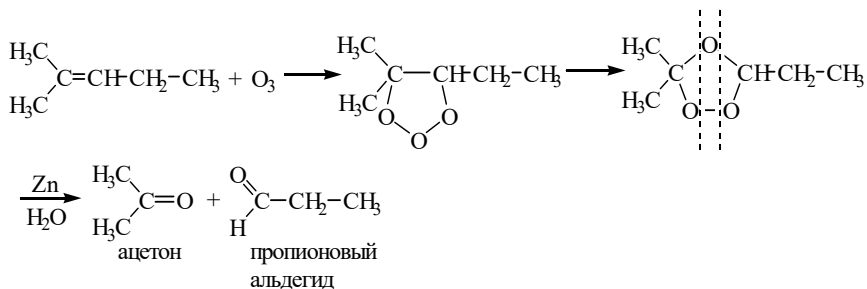


**Озонолиз** протекает в две стадии: присоединение озона по двойной связи с образованием озонида и последующий гидролиз озонида с образованием продуктов расщепления.

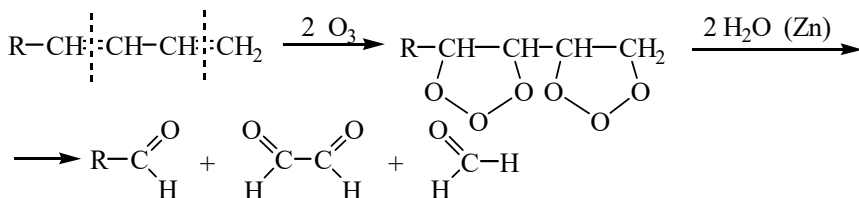
Озон пропускают через раствор алкена в инертном растворителе. Расщепление озонида проводят водой в присутствии восстанавливающего агента (Zn пыль), в результате чего образуются альдегиды или кетоны, или окисляющего агента (перекись водорода в кислой среде), в качестве продуктов реакции в этом случае получают карбоновые кислоты или кетоны:



Озонирование служит для установления структуры олефинов, поскольку при разрушении образуется несколько легко идентифицируемых фрагментов:

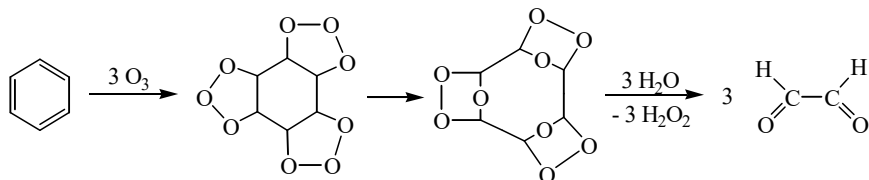


Озонолиз диенов протекает аналогично:



Озонолиз алкинов дает сложную смесь продуктов и препаративного значения не имеет.

Озонолиз бензола приводит к единственному продукту – глиоксалу:



Гомологи бензола при озонолизе образуют смесь дикарбонильных соединений.

**Окислительный аммонолиз.** Суммарное уравнение реакции выглядит следующим образом:



Реакцию проводят при температуре 400 – 500°C, катализатором служит молибдат висмута  $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot n \text{ MoO}_3$

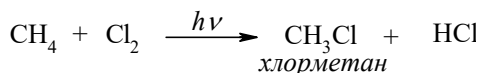
## Реакции радикального замещения

В молекулах **алканов** связи С–Н пространственно более доступны для атаки другими частицами, чем менее прочные связи С–С. В определенных условиях происходит разрыв именно С–Н-связей и осуществляется замещение атомов водорода на другие атомы или группы атомов. Наиболее важными реакциями замещения в ряду алканов являются реакции *галогенирования, нитрования, сульфохлорирования и сульфоокисления*.

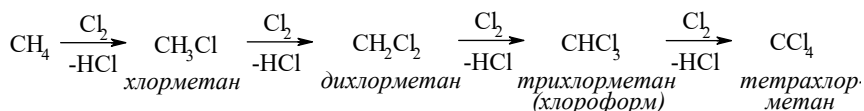
*Галогенирование алканов* – реакция замещения одного или нескольких атомов водорода в молекуле алкана на галоген. Продукты реакции называют галогеналканами или галогенопроизводными алканов.

Активность галогенов в этой реакции уменьшается в ряду:  $F > Cl > Br > I$ . Взаимодействие алканов с хлором и бромом происходит на свету и/или при нагревании. В этих условиях фтор реагирует очень бурно (со взрывом), а йод не вступает в реакцию.

Практическое значение имеет реакция хлорирования метана:



При достаточном количестве хлора реакция может продолжаться дальше и приводить к образованию смеси продуктов замещения 2-х, 3-х и 4-х атомов водорода:

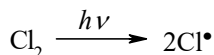


Хлоропроизводные метана применяются в органическом синтезе, используются как растворители и фреоны, а  $\text{CCl}_4$  и в качестве противопожарного средства.

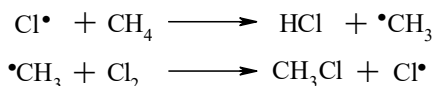
Галогенирование алканов протекает по *радикальному цепному механизму*, то есть как цепь последовательных превращений с участием свободно-радикальных частиц. Механизм радикального замещения обозначается символом  $S_R$  (от англ. *Substitution Radical*).

Рассмотрим этот механизм на примере монохлорирования метана.

Стадия I: *зарождение (инициирование) цепи* – появление в зоне реакции свободных радикалов. Под действием световой энергии гомолитически разрывается связь в молекуле Cl:Cl на два атома хлора  $\cdot\text{Cl}$ , являющихся свободными радикалами (частицами с неспаренным электроном):

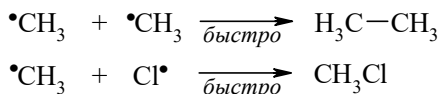


Стадия II: *развитие (рост) цепи*. Свободные радикалы, взаимодействуя с молекулами, порождают новые радикалы и развивают цепь превращений:

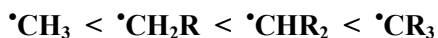


Реакция  $\text{Cl}\cdot + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{H}\cdot$  не идет из-за высокой энергии активации, так как энергия атомарного водорода  $\text{H}\cdot$  значительно выше, чем метильного радикала  $\cdot\text{CH}_3$ .

Стадия III: *обрыв цепи*. Радикалы, соединяясь (рекомбинируя) друг с другом, образуют молекулы и обрывают цепь превращений:



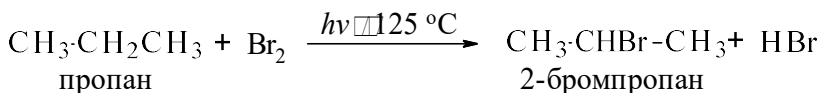
При хлорировании и бромировании алканов, содержащих в молекуле вторичные и третичные атомы углерода, легче всего идет замещение водорода у третичного атома, труднее у вторичного и еще труднее у первичного. Это объясняется относительной устойчивостью интермедиатов – промежуточно образующихся свободных радикалов. Вследствие делокализации неспаренного электрона за счет эффекта сверхсопряжения устойчивость свободных радикалов возрастает в ряду:



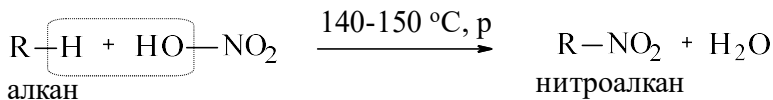
Вообще для реакций радикального замещения в алканах характерен следующий порядок увеличения реакционной способности C–H связей в соответствии с их энергией:

	$\text{H}_3\text{C}-\text{H}$	$< \text{C}_{\text{перв.}}-\text{H}$	$< \text{C}_{\text{втор.}}-\text{H}$	$< \text{C}_{\text{трет.}}-\text{H}$
Энергия связи,	435	410	393	377
кДж/моль				

В реакциях галогенирования алканов атомарный хлор  $\text{Cl}^\bullet$  как более активный реагент действует менее избирательно, чем бром  $\text{Br}^\bullet$ . Поэтому при хлорировании образуется смесь изомерных хлоралканов (первичных, вторичных, третичных). При бромировании реакция *региоселективна*, т.е. явно преобладает один из возможных продуктов. Например, при бромировании пропана основным продуктом реакции является 2-бромпропан (содержание изомерного 1-бромпропана  $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$  в 50 раз меньше):

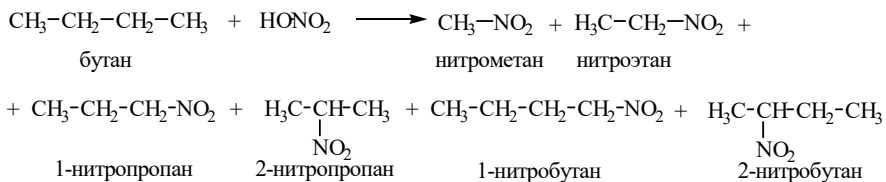


*Нитрование.* Нитрование может быть жидкофазным (М.И. Коновалов) и парофазным (Хесс, 1936-1937). В первом случае реакцию проводят с использованием 10 – 12% раствора азотной кислоты при 110–140°C, во втором случае температуру повышают до 350–400°C.

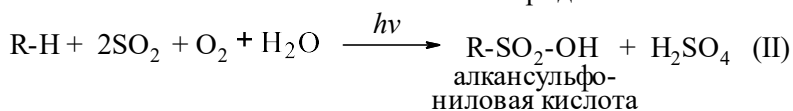
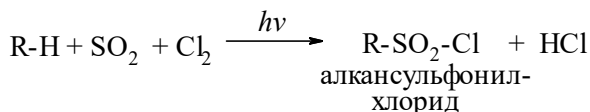


Нитрование алканов происходит региоселективно (легче замещается водород при третичном, затем вторичном атомах углерода по сравнению с первичным).

Парофазное нитрование углеводородов, как, например, бутана, сопровождается расщеплением углеродной цепи:



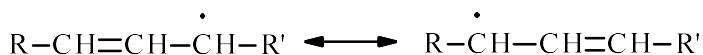
Практическое значение имеют также реакции *сульфохлорирования* (I) и *сульфоокисления* (II) алканов  $\text{C}_{12}-\text{C}_{18}$ :



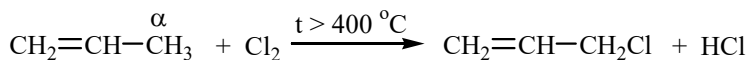
Третичный атом замещению на сульфохлоридную группу не подвергается, вероятно, из-за пространственных эффектов. Однако если в молекуле есть вторичные и первичные углеродные атомы, то замещение протекает в первую очередь у вторичного.

### Радикальное замещение в алкенах

Алкены, содержащие алкильные группы, могут вступать в реакции замещения. В ненасыщенных соединениях наиболее легко замещаются атомы водорода в аллильном положении, т.е. у соседнего с двойной связью атома углерода. Отрыв водорода из аллильного положения ведет к образованию стабильного аллильного радикала. Стабилизация аллильного радикала обусловлена сопряжением с кратной связью:



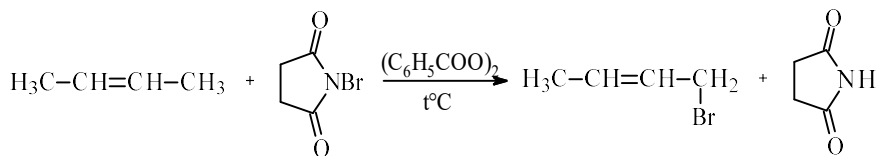
*Аллильное хлорирование.* Реакция замещения протекает при высоких температурах при наличии малой концентрации галогена:



Реакция протекает как радикальный цепной процесс ( $S_R$ ). Высокая температура способствует гомолизу молекулы хлора и образованию радикалов.

*Аллильное бромирование.* Удобным реагентом для проведения радикального бромирования алкенов без присоединения брома по двойным связям является N-бромсукцинимид:



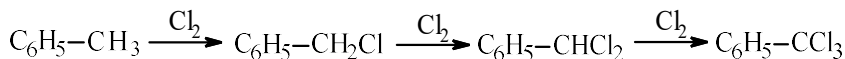


Этот реагент создает постоянную низкую концентрацию брома, который при фотолизе, термоллизе или радикальном иницировании образует радикалы брома. При низких концентрациях брома, недостаточных для присоединения, основной реакцией становится аллильное замещение.

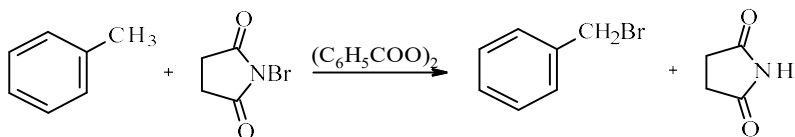
### Радикальное замещение в алкилбензолах

Для гомологов бензола характерна реакция *радикального замещения* атомов водорода в *боковой цепи* по механизму  $S_R$ .

Например, фотохимическое или термическое хлорирование толуола происходит по схеме:

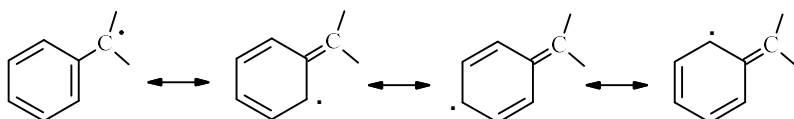


Каждый последующий атом водорода замещается труднее предыдущего, поэтому реакцию можно остановить на любой стадии. При бромировании толуола возможно замещение на бром не более двух атомов водорода в боковой цепи. Тoluол также легко бромруется N-бромсукцинимидом в присутствии инициаторов радикальных процессов:



Реакция бромирования региоселективна, атом брома избирательно замещает атом водорода при  $\alpha$ -углеродном атоме. Более реакционно-способный атом хлора проявляет меньшую селективность, хотя и в этом случае предпочтение отдается  $\alpha$ -замещению.

При галогенировании алкилбензолов, содержащих первичные и вторичные алкильные группы ( $-\text{CH}_2\text{R}$ ,  $-\text{CHR}_2$ ) замещению также подвергается прежде всего атом водорода при  $\alpha$ -углеродном атоме. Это объясняется тем, что на лимитирующей стадии легче образуются не алкильные, а более устойчивые *бензильные* радикалы. Стабилизация таких радикалов обусловлена делокализацией неспаренного электрона за счет взаимодействия с  $\pi$ -электронной системой бензольного кольца ( $p, \pi$ -сопряжение).

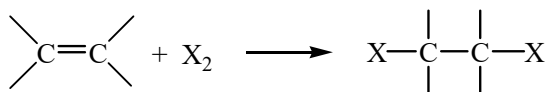


Алкилбензолы с третичными алкильными группами  $-\text{CR}_3$  в реакциях радикального замещения в боковой цепи неактивны, т.к. не образуют бензильных радикалов из-за отсутствия атома водорода при  $\alpha$ -атоме углерода в алкильной группе.

## Присоединение по кратным связям

### Реакции электрофильного присоединения

**Галогенирование.** Алкены легко реагируют с  $\text{Cl}_2$  и  $\text{Br}_2$  с образованием vicинальных дигалогенпроизводных алканов. Реакция с  $\text{I}_2$  затруднена.

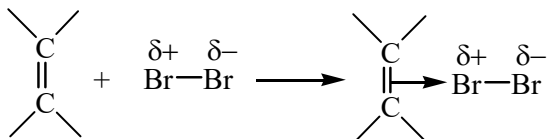


Реакция протекает при смешении реагентов в инертном растворителе при комнатной температуре и не требует освещения солнечным светом.

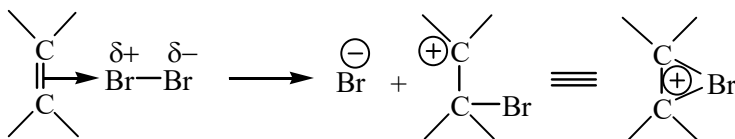
Реакция галогенирования служит также для количественного определения олефинов в смесях.

Присоединение галогенов может происходить по ионному и радикальному механизмам. Рассмотрим механизм реакции электрофильного присоединения галогена.

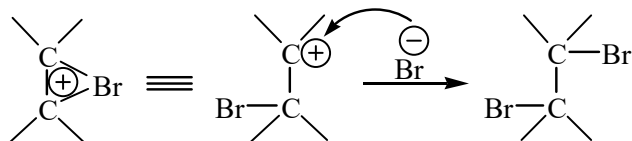
Молекула галогена в статическом состоянии неполярна. Положение меняется, если она находится под воздействием электрического поля двойной связи, которая выступает как основание. На первой стадии происходит поляризация молекулы галогена и образование неустойчивого комплекса с  $\pi$ -электронами двойной связи ( $\pi$ -комплекс или комплекс с переносом заряда)



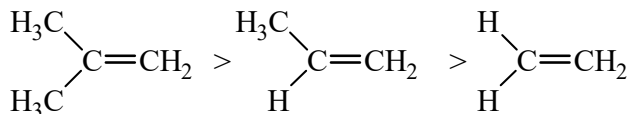
От  $\pi$ -комплекса отрывается (удаляется) отрицательно заряженная частица (анион)  $\text{Br}^-$ , а положительно заряженная частица  $\text{Br}^+$  присоединяется к одному из атомов углерода с образованием карбониевого катиона:



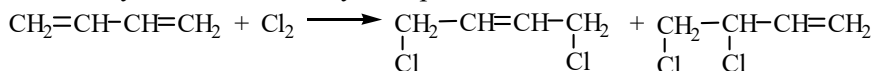
На второй стадии положительно заряженный карбониевый катион присоединяет к себе отрицательно заряженную частицу галогена с образованием вицинального дигалогенпроизводного:



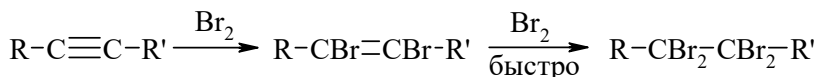
Реакция с галогенами облегчается для олефинов, содержащих электронодонорные заместители, например алкильные группы, которые повышают стабильность промежуточного карбониевого катиона благодаря эффекту сверхсопряжения и частичной нейтрализации положительного заряда. Скорость галогенирования меняется в ряду



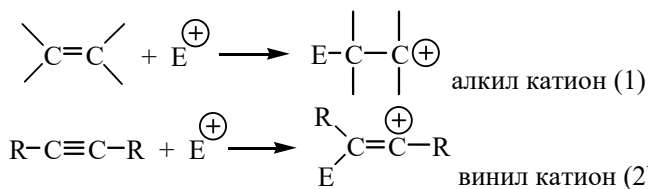
Галогенирование **диенов** протекает с образованием смеси продуктов 1,2- и 1,4-присоединения через стадию образования резонансно-стабилизированного карбокатиона. Реакция подчиняется термодинамическому и кинетическому контролю:



Электрофильное присоединение галогенов к **алкинам** протекает медленнее, чем для алкенов (первая  $\pi$ -связь разрывается труднее, чем вторая), т.к.  $\pi$ -электроны более короткой тройной связи прочнее удерживаются ядрами атомов углерода и обладают меньшей поляризуемостью (подвижностью):

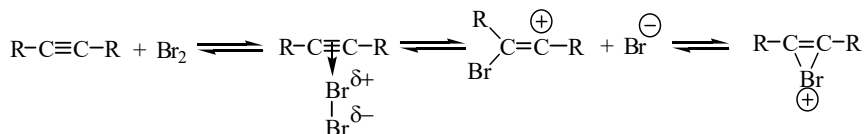


Рассмотрим присоединение электрофильного реагента к алкену (1) и алкину(2):

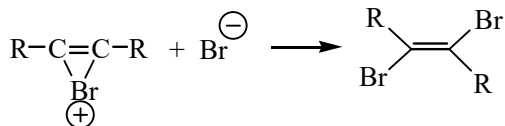


Винил катион – менее устойчивый (богатый энергией), чем алкил катион, поэтому энергия активации для образования винил катиона выше, чем для алкил катиона. По относительной стабильности винильные катионы сравнимы с этильными и метильными, но менее стабильны, чем другие алкильные катионы. Следовательно, винил-катион образуется медленнее и процесс присоединения к алкину в целом тоже замедляется.

Механизм реакции присоединения включает следующие стадии. На первой стадии образуется карбокатион, который, вероятно, переходит в бромониевый катион. Это лимитирующая стадия реакции:

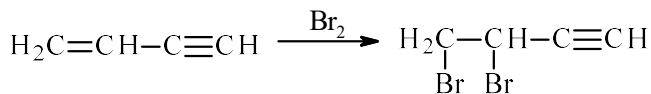


На второй стадии к бромониевому катиону с противоположной стороны присоединяется анион брома:



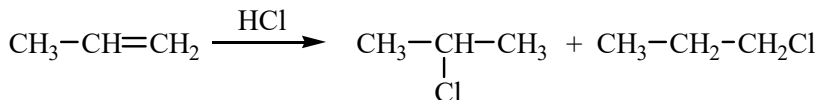
Присоединение галогенов к алкинам не обязательно происходит как антиприсоединение. В ряде случаев возможно и анти-, и син-присоединение, соответственно с образованием транс- и дис-галогенпроизводных.

Поскольку тройная связь в реакциях с галогенами менее реакционноспособна, чем двойная, то становится возможным избирательное присоединение к двойной связи в присутствии тройной, например, взаимодействие брома с виналациетиленом:

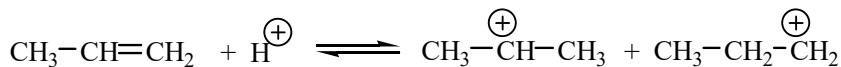


### Присоединение галогеноводородных кислот

Гидрогалогенирование алкенов проходит по схеме:



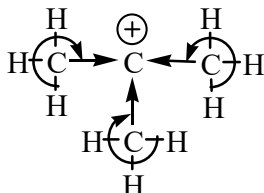
Реакция протекает в две стадии. На первой стадии происходит присоединение протона к алкену с образованием карбониевого катиона:



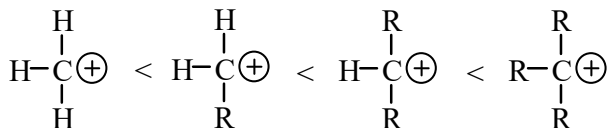
Реакция протекает с образованием наиболее устойчивого катиона. Алкильные группы по сравнению с водородом имеют тенденцию смещать электронную плотность вдоль связи по направлению к электронодефицитным центрам. Смещая электронную плотность, алкильные группы приобретают небольшой положительный заряд, и, следовательно, заряд, первоначально сконцентрированный на атоме углерода, оказывается распределенным по молекуле. Таким образом, уве-

личение числа алкильных заместителей у катионного центра стабилизирует катион.

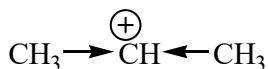
Кроме того, в карбонильных катионах имеет место эффект «сверхсопряжения», который также способствует распределению электронной плотности в карбониевых катионах.



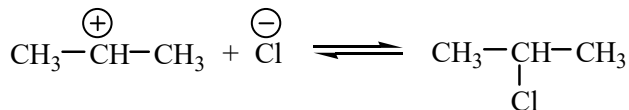
В связи с этим устойчивость катионов изменяется в ряду



Таким образом, из двух катионов – пропильного и изопропильного – наиболее устойчивым катионом является изопропильный:

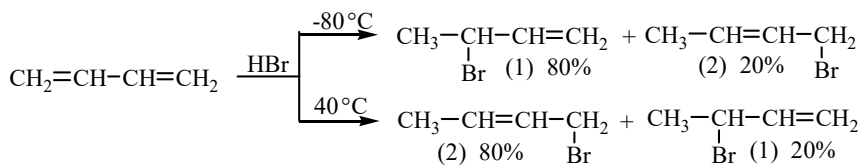


На второй стадии происходит присоединение основания Cl<sup>-</sup> к карбониевому катиону:



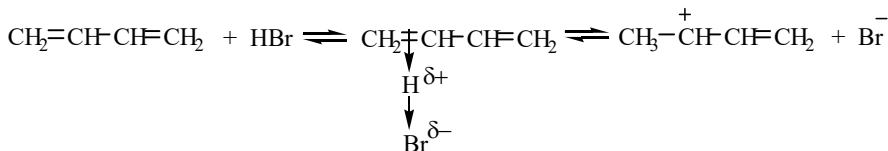
Таким образом, реакция присоединения галогеноводорода к алкенам происходит через стадию образования наиболее устойчивого карбониевого катиона. В этом и заключается современное обоснование **правила Марковникова**: при присоединении галогеноводорода к несимметричному алкену протон реагента присоединяется к наиболее гидрогенизированному атому углерода.

При присоединении галогеноводородов к **сопряженным диенам** образуются продукты 1,2- и 1,4-присоединения.

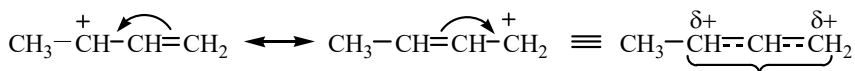


Механизм реакции включает две стадии.

Стадия 1 – присоединение протона через образование  $\pi$ -комплекса:

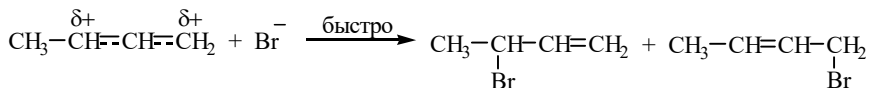


Образующийся карбокатион является мезомерным аллильным карбокатионом:



Полученный мезомерный карбокатион отличается повышенной устойчивостью.

Стадия 2 – стабилизация карбокатиона взаимодействием с бромид-анионом  $\text{Br}^-$ :

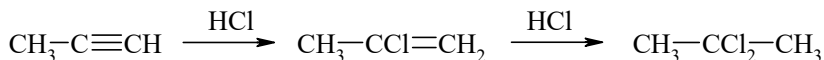


В мезомерном карбокатионе имеется два реакционных центра, и поэтому присоединение бромид-иона идет по двум направлениям, что приводит к образованию смеси продуктов 1,2- и 1,4-присоединения. Отношение количества продуктов 1,2- и 1,4-присоединения зависит от условий проведения реакции – температуры, растворителя и времени реакции.

При низкой температуре имеет место кинетический контроль, а при высокой – термодинамический. При кинетическом контроле образуются продукты реакции, протекающей с более высокой скоро-

стью (1,2-присоединение), а при термодинамическом – реакции, приводящей к наиболее стабильному продукту (1,4-присоединение).

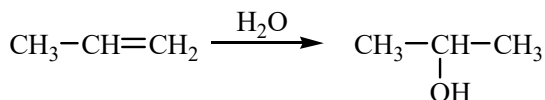
Присоединение галогеноводородов к алкинам также идет по электрофильному механизму. Продукты присоединения к несимметричным алкинам определяются правилом Марковникова:



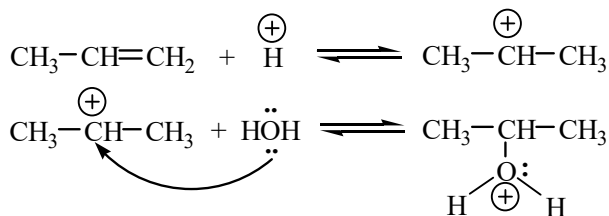
Гидрохлорирование ацетиленов используется в одном из промышленных способов получения винилхлорида:



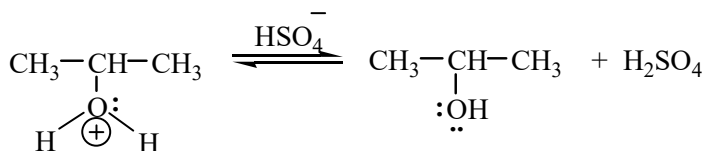
**Гидратация.** Прямое присоединение воды к олефинам происходит в присутствии кислого катализатора ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  и фосфатный катализатор). Ниже приведен механизм гидратации алкенов в присутствии разбавленных кислот.



Реакция протекает по правилу Марковникова через стадию образования наиболее устойчивого карбониевого катиона по следующему механизму:

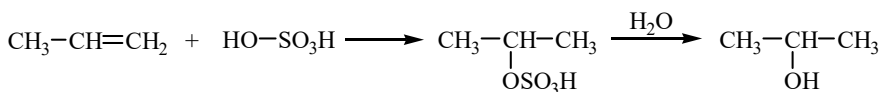


Образующийся оксониевый катион стабилизируется отщеплением протона, что приводит к образованию вторичного спирта:

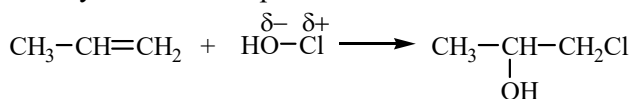




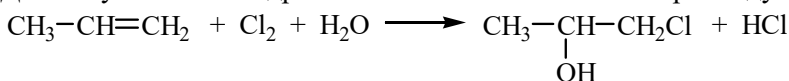
В присутствии концентрированной серной кислоты происходит присоединение кислоты к алкену с образованием алкилсерной кислоты, гидролиз которой приводит к образованию спирта:



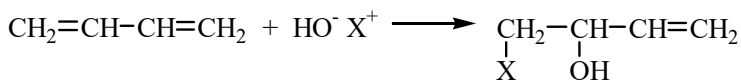
**Присоединение хлорноватистой кислоты.** При взаимодействии алкенов с хлорноватистой кислотой реакция протекает по правилу Марковникова с образованием хлоргидринов алкенов. Электрофильной частицей служит атом хлора.



Для получения хлогидринов можно использовать хлор и воду:



Гипогалогенирование **сопряженных диенов** преимущественно идет по 1,2 – положениям:



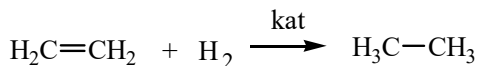
### Реакции радикального присоединения

В условиях, способствующих гомолитическому разрыву связей (газовая фаза, освещение, повышение температуры, присутствие перекисей) присоединение к непредельным углеводородам протекает по радикальному механизму. К таким реакциям относятся гетерофазное каталитическое гидрирование, присоединение галогенов к кратным связям на свету и присоединение НВг в присутствии перекиси водорода.

### Гидрирование непредельных углеводородов

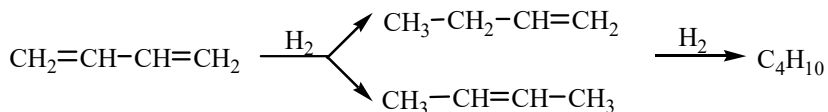
Реакция гидрирования сопровождается расщеплением  $\pi$ -связи и присоединением водорода с образованием соответствующего алкана. Двойные связи в алкенах по сравнению с другими функциональными

группами принадлежат к числу наиболее легко каталитически восстанавливаемых групп:



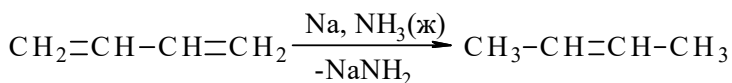
Палладий, платина, скелетный никель позволяют осуществить гидрирование большинства олефинов при комнатной температуре и давлении водорода 2-3 атм. Эти металлы способны адсорбировать водород и образовывать связи с алкенами.

Каталитическое гидрирование диенов может идти по пути 1,2- и 1,4-присоединения (катализатор – Ni):



При каталитическом гидрировании водородом на гетерогенных катализаторах алкадиены гидрируются в соответствующие алканы без стадии промежуточного образования алкенов.

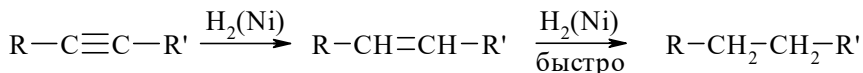
При взаимодействии с водородом в момент выделения при действии натрия в жидком аммиаке или спирте (свободнорадикальная реакция) присоединение идет преимущественно в положения 1,4:

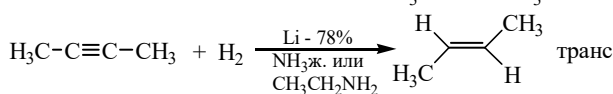
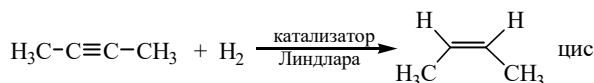
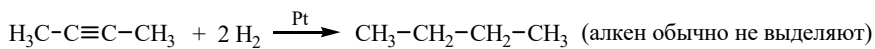


Алкены не восстанавливаются натрием в спиртовом растворе, поэтому дальнейшего восстановления до алканов не происходит.

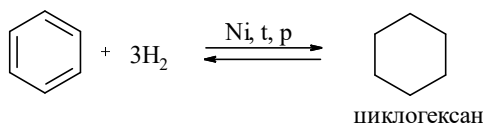
В присутствии металлических катализаторов (Pt, Ni) алкины присоединяют водород с образованием алкенов (разрывается первая  $\pi$ -связь), а затем – алканов (разрывается вторая  $\pi$ -связь).

При использовании менее активного катализатора Линдлара Pd/CaCO<sub>3</sub>/Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> гидрирование останавливается на стадии образования алкенов (*цис*-изомеров).

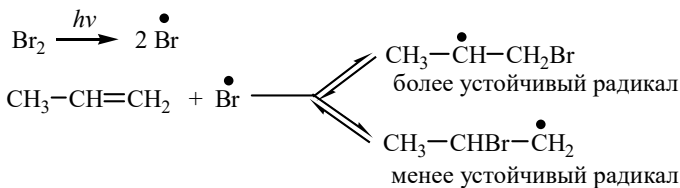




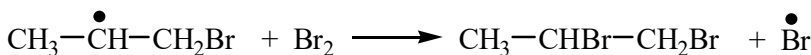
Присоединение водорода к бензолу и его гомологам происходит при повышенной температуре и давлении в присутствии металлических катализаторов.



**Галогенирование алкенов и диенов на свету.** Получающиеся на свету атомы галогена присоединяются к атому углерода с образованием наиболее стабильного из возможных радикалов:

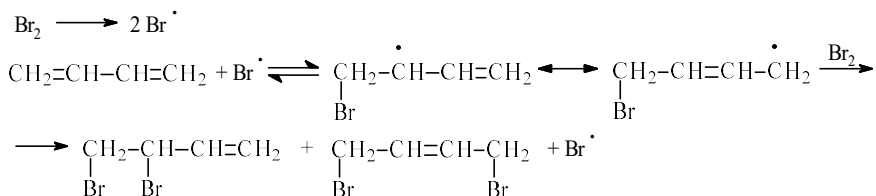


Образовавшийся радикал реагирует с новой молекулой галогена:

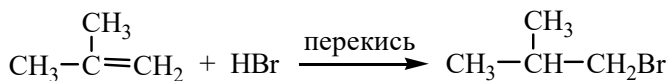


Активность галогенов в этой реакции меняется в ряду  $\text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$ .  $\text{I}_2$  к алкенам по радикальному механизму не присоединяется.

Радикальное присоединение к сопряженным диенам также происходит в положения 1,2- и 1,4-диеновой системы:

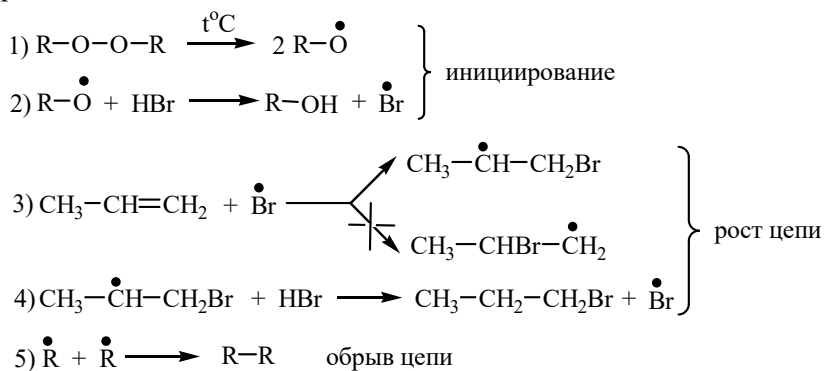


**Свободнорадикальное присоединение HBr.** В присутствии перекисных соединений присоединение бромистого водорода к алкенам происходит не по правилу Марковникова:



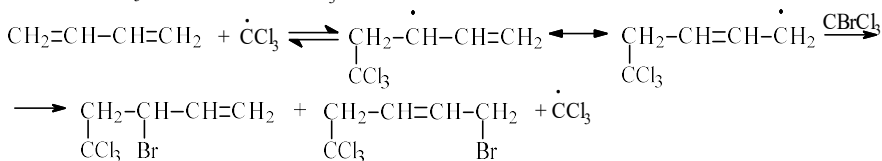
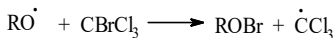
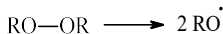
Такое изменение направления присоединения HBr к алкенам в присутствии перекисных соединений получило название **перекисного эффекта**. Караш и Майо предположили, что в присутствии перекисей реакция присоединения HBr протекает по свободнорадикальному механизму. Роль перекисей состоит в том, что они инициируют свободнорадикальную реакцию.

Суть заключается в том, что присоединяются не ионы, а атомы, и промежуточным соединением является свободный радикал, а не ион карбония:

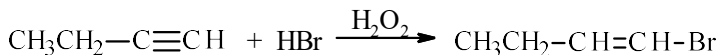


HCl и HI неактивны в реакциях радикального присоединения к алкенам в указанных условиях.

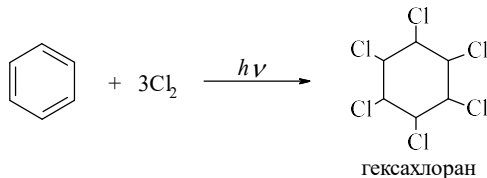
В присутствии пероксидов диены также присоединяют бромоводород, бромотрихлорметан CBrCl<sub>3</sub> по радикальному механизму. Пероксиды инициируют гомолитический разрыв связи в молекуле реагента. Образующиеся таким образом новые радикалы присоединяются к диенам. Эта последовательность реакций представлена на примере присоединения бромотрихлорметана к бутадиену-1,3:



Направление присоединения бромоводорода к **алкинам** также чувствительно к наличию в реакционной среде инициаторов радикальных реакций. В присутствии пероксидов происходит присоединение бромоводорода против правила Марковникова:



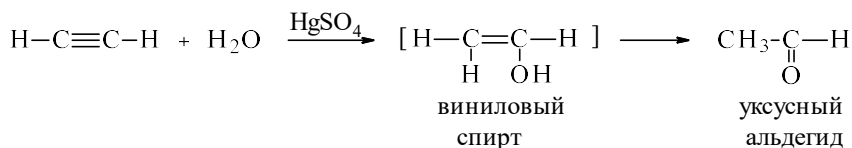
В условиях радикальной реакции при интенсивном ультрафиолетовом облучении **бензол** способен присоединять хлор с образованием 1,2,3,4,5,6-гексахлорциклогексана (*гексахлорана*)  $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$ :



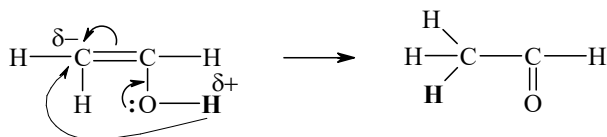
### Реакции нуклеофильного присоединения

$\pi$ -электронное облако тройной связи сосредоточено в основном в межъядерном пространстве и в меньшей степени экранирует ядра углеродных атомов с внешней стороны. Следствием этого является доступность ядер углерода при атаке нуклеофильными реагентами и способность алкинов вступать в реакции *нуклеофильного присоединения* –  $\text{Ad}_\text{N}$ . (от англ. *Addition Nucleofilic*) в присутствии катализаторов – солей ртути(II) или меди(I).

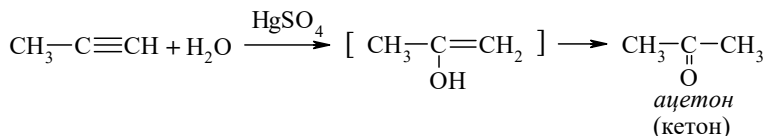
Присоединение воды к ацетилену (реакция Кучерова) идет через образование неустойчивого неопределенного спирта, который изомеризуется в уксусный альдегид:



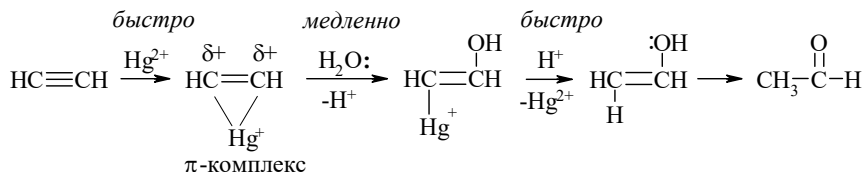
Виниловый спирт  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OH}$  неустойчив вследствие +M-эффекта гидроксигруппы, который приводит к поляризации связей  $\text{C}=\text{C}$  и  $\text{O}-\text{H}$ . Происходит отщепление протона от гидроксигруппы и его перенос к атому углерода с избыточным отрицательным зарядом  $\delta^-$ :



При гидратации гомологов ацетилена образуются кетоны:

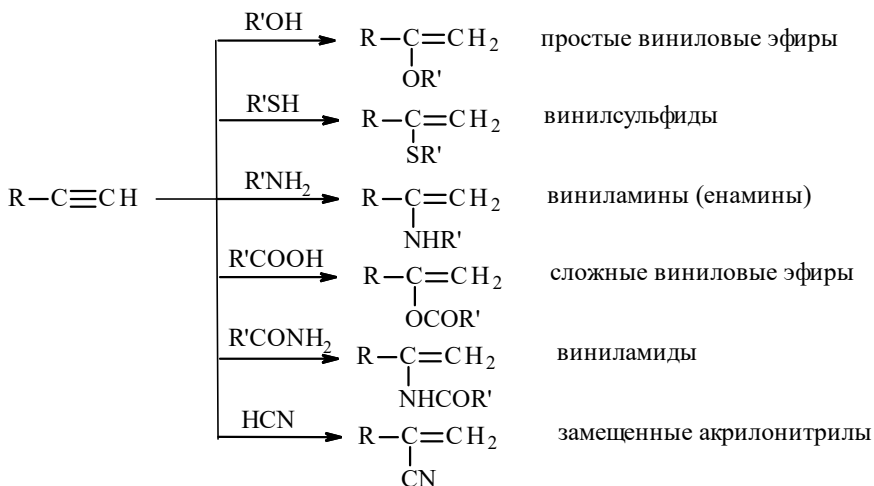


Механизм реакции  $\text{Ad}_N$  на примере гидратации ацетилена:



Катализатор  $\text{Hg}^{2+}$  активует тройную связь, образуя электронодефицитный  $\pi$ -комплекс (быстрая стадия). На медленной (лимитирующей) стадии к  $\pi$ -комплексу присоединяется нуклеофил – молекула воды, являющаяся донором пары электронов. Именно поэтому реакция классифицируется как *нуклеофильное* присоединение.

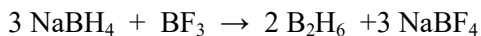
Для алкинов характерны реакции нуклеофильного присоединения по тройной связи различных реагентов:



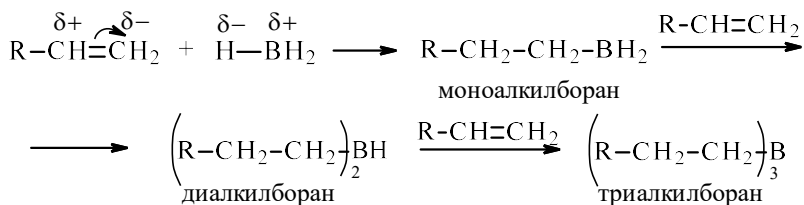
## Согласованное присоединение

### Присоединение гидридов бора (боранов)

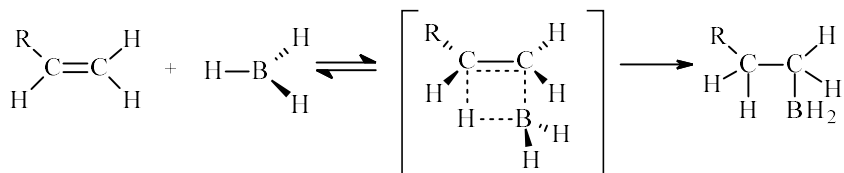
Алкены и алкины легко вступают в реакцию присоединения борана к  $BH_3$  (гидроборирование) с образованием борорганических соединений. В лабораторных условиях диборан  $B_2H_6$  получают *in situ* в среде тетрагидрофурана из борогидрида натрия и трифторида бора:



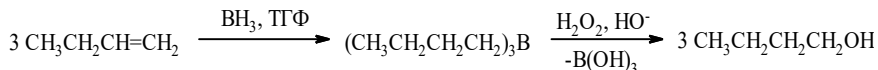
Диборан в растворе диссоциирует и существует в виде комплекса борана с растворителем. Гидроборирование идет через три стадии: образование моно-, ди- и триалкилборанов. В этой реакции водород присоединяется против правила Марковникова, к наименее гидрированному атому углерода при двойной связи. Ориентация присоединения обусловлена электронными и стерическими факторами. Поляризация связи B-H такова, что водород несет частичный отрицательный заряд, бор – частичный положительный заряд. Кроме того, атом бора больше по размеру, чем атом водорода, он связывается с наименее пространственно затрудненным атомом углерода кратной связи:



Присоединение бора по двойной связи происходит стереоспецифично как *син*-присоединение с одновременным связыванием атома бора и водорода с двумя атомами углерода при двойной связи. Поэтому обе новые связи С-В и С-Н образуются с одной и той же стороны кратной связи. Для этой реакции предложено четырехцентровое переходное состояние:

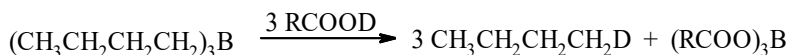


Для пространственно затрудненных алкенов реакция может останавливаться на стадии ди- или даже моноалкилборанов. Практическая ценность гидроборирования состоит в том, что через борорганические соединения из алкенов удобно получать многие продукты – спирты, галогенпроизводные, амины, алканы – которые затруднительно получать другими методами. Для этой цели бороорганические соединения обрабатывают без выделения. Например, окисление алкилборанов пероксидом водорода в щелочной среде ведет к образованию спиртов. Суммарно реакция гидроборирования – окисления является примером присоединения воды по двойной связи, но, в отличие от классической реакции гидратации, присоединение к несимметричным алкенам происходит против правила Марковникова, что дает возможность получить первичные спирты:

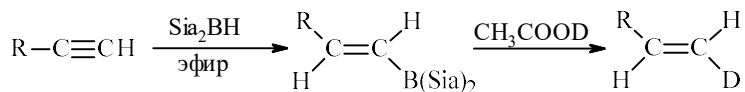




В кислой среде из алкилборанов образуются алканы, при обработке алкилборанов дейтерированной карбоновой кислотой получают меченые углеводороды:

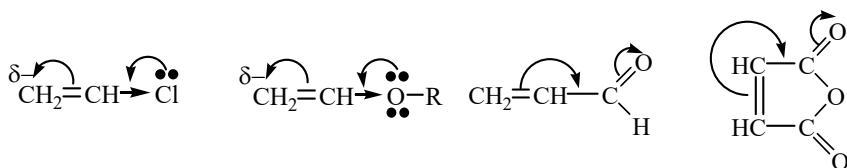


Таким же образом можно вводить дейтериевую метку и в алкены:



### Диеновый синтез (реакция Дильса-Альдера)

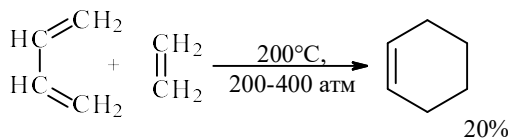
В органическом синтезе широко применяется реакция присоединения к сопряженным диенам соединений, содержащих кратные связи (так называемых диенофилов). Диенофилы – соединения, имеющие двойную связь, сопряженную с электронной парой электроотрицательного атома (p-π – сопряжение) или соединения, имеющие π-связь, сопряженную с поляризованной кратной связью (π-π – сопряжение):



При этом образуется замещенный шестичленный ненасыщенный цикл. В процессе реакции система из 4 π-электронов взаимодействует с системой из 2 π-электронов, поэтому такую реакцию называют [4+2]-циклоприсоединением, и она представляет собой один из типов перициклических реакций.

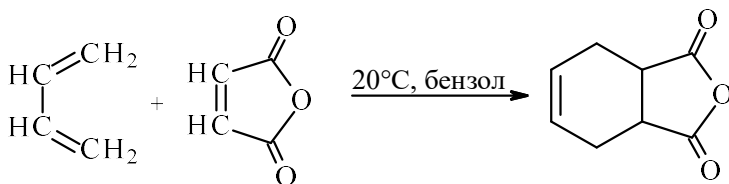
Электронодонорные заместители в диене облегчают реакцию циклоприсоединения. Диенофил, напротив, должен содержать электроноакцепторные заместители при кратной связи. Этилен и простые алкены представляют собой «плохие» диенофилы, взаимодействие с

ними если и может осуществляться, то только в жестких условиях и с невысоким выходом:

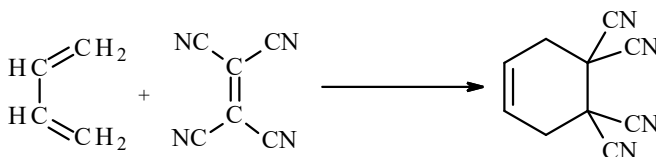


В качестве диенофилов используют малеиновый ангидрид, тетрацианоэтилен, акролеин, акриловую кислоту и ее производные – сложные эфиры и нитрил, а также *n*-бензохинон.

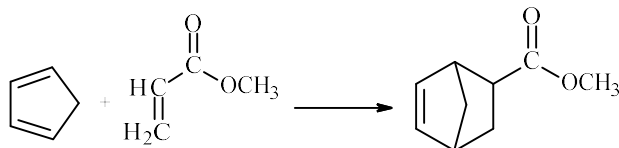
Классическим примером реакции циклоприсоединения служит взаимодействие бутадиена и малеинового ангидрида:



Тетрацианоэтилен – чрезвычайно реакционноспособный диенофил, его взаимодействие с бутадиеном протекает на холоду, продукт реакции образуется с высоким выходом (94%):

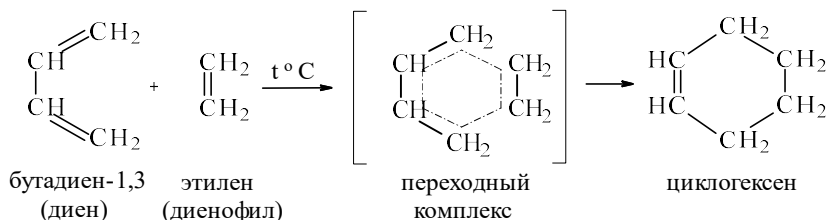


Если в реакцию вступает циклический диен, то образуются производные бициклических углеводородов:



Реакция Дильса-Альдера протекает как согласованный процесс через циклическое переходное состояние. Ее механизм включает перераспределение 6 электронов в шестичленном переходном

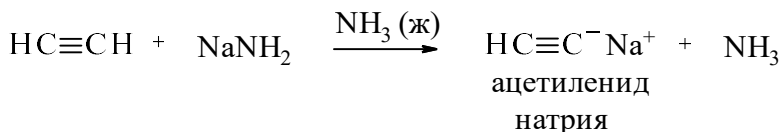
состоянии. Атомы углерода двойной связи диенофила и атомы С-1 и С-4 диеновой системы регибридизуются из  $sp^2$  в  $sp^3$  состояние. Атомы С-2 и С-3 диеновой системы сохраняют  $sp^2$ -гибридизацию и образуют новую двойную связь. В переходном состоянии разрываются три  $\pi$ -связи, образуются две  $\sigma$ -связи и одна  $\pi$ -связь:



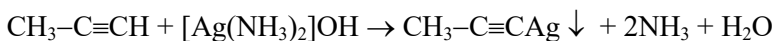
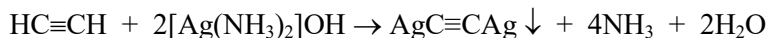
В согласованном процессе диенового синтеза диенофил должен одновременно взаимодействовать с обоими концами диена. Для этого необходимо, чтобы диен находился в *s-цис*-конформации, либо он должен иметь возможность принимать ее во время реакции. Диены, в которых *s-транс*-конформация закреплена, не вступают в реакцию циклоприсоединения

### С-Н – кислотные свойства алкинов

Связь атома водорода с углеродом в *sp*-гибридизованном состоянии значительно более полярна по сравнению с С-Н-связями в алканах и алкенах. Это объясняется различным вкладом в гибридованное состояние *s*-орбитали, которая более прочно, чем *p*-АО, удерживает электроны. Доля *s*-АО в  $sp^3$ -состоянии составляет 25%, в  $sp^2$  – 33%, а в *sp* – 50%. Чем больше вклад *s*-АО, тем выше способность атома удерживать внешние электроны, т.е. его электроотрицательность: 2,5 ( $C_{sp^3}$ ); 2,8 ( $C_{sp^2}$ ); 3,2 ( $C_{sp}$ ). Повышенная полярность связи  $C_{sp}$ -Н приводит к возможности ее гетеролитического разрыва с отщеплением протона ( $H^+$ ). Таким образом, алкины с концевой тройной связью (алкины-1) проявляют *СН-кислотные свойства* и способны, вступая в реакции с металлами, образовывать соли – *ацетилениды*. Например:



При взаимодействии ацетилена или алкинов-1 с аммиачными растворами оксида серебра или хлорида меди (I) выпадают осадки нерастворимых ацетиленидов:



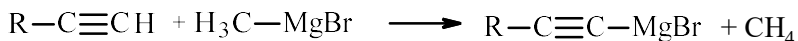
Образование белого осадка ацетиленида серебра (или краснокоричневого ацетиленида меди) служит *качественной реакцией* на концевую тройную связь. Если тройная связь находится не на конце цепи, то кислотные свойства отсутствуют (нет подвижного атома водорода) и ацетилениды не образуются.

В сухом состоянии ацетилениды тяжелых металлов чувствительны к удару и легко взрываются. Их разлагают, пока они еще влажные, действием сильных минеральных кислот.



Реакции образования ацетиленидов с последующим их разложением могут использоваться для выделения алкинов из смесей с другими углеводородами.

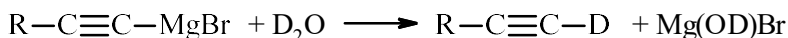
С магнийорганическими соединениями алкины образуют производные по С-Н кислотному центру (реактивы Иоича), широко применяемые в органических синтезах:



В ацетиленидах связь углерод – металл в зависимости от природы металла имеет различную полярность. Можно считать, что в ацетиленидах щелочных металлов связь ионная, в магнийорганических производных алкинов – сильнополярная

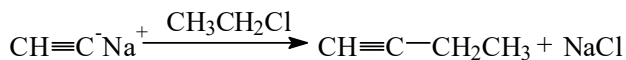
ковалентная, а в ацетиленидах серебра и меди – ковалентная малополярная.

Ацетилениды натрия и калия бурно реагируют с водой с высвобождением соответствующего алкина. Разложение ацетиленовых магнийорганических соединений в присутствии D<sub>2</sub>O используется для введения в молекулу алкина дейтерия с целью получения меченых соединений:



Ацетиленид-ионы вступают с галогеналканами в реакции нуклеофильного замещения как нуклеофильные реагенты и элиминирования как основные реагенты.

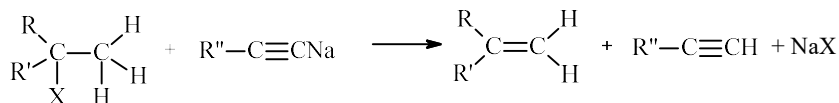
В качестве нуклеофильных реагентов ацетилениды натрия взаимодействуют с первичными бром- или иодоалканами с образованием алкинов более сложного строения:



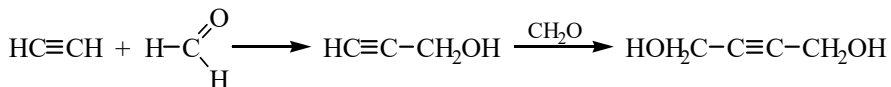
Ацетиленид лития дает устойчивый комплекс с этилендиамином NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> (ЭДА), который служит удобным источником ацетиленид-анионов и в других растворителях, помимо жидкого аммиака.

Эта реакция позволяет получить алкины с концевой C≡C связью.

При взаимодействии с третичными и, в меньшей степени, вторичными галогеналканами реакция идет по пути элиминирования:



При взаимодействии терминальных алкинов с альдегидами и кетонами также проявляются их C-H-кислотные свойства:

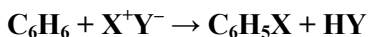


### Электрофильное замещение в бензольном кольце

Реакции электрофильного замещения обозначаются символом S<sub>E</sub> (от англ. *Substitution Electrophilic*). К реакциям этого типа относятся

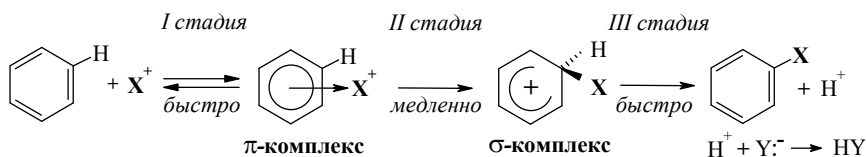
галогенирование, нитрование, сульфирование, алкилирование, ацилирование аренов.

Общая схема  $S_E$ -реакций бензола:



$X^+$  – электрофил, образующийся в ходе реакции при помощи катализатора, который поляризует связь  $X-Y$  и способствует ее гетеролитическому разрыву:  $X^{\delta+}-Y^{\delta-} \longrightarrow X^+ + Y^-$

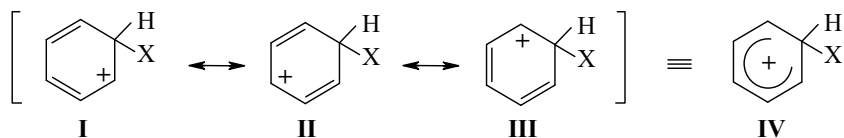
Механизм электрофильного замещения ( $S_E$ ) включает ряд стадий:



*I стадия:* образование  $\pi$ -комплекса. Этот интермедиат является донорно-акцепторным комплексом, возникающим при взаимодействии  $\pi$ -электронного облака бензольного кольца (высшей занятой  $\pi$ -молекулярной орбитали) и вакантной орбитали электрофила  $X^+$ .

*II стадия* (лимитирующая): образование  $\sigma$ -комплекса – интермедиата, имеющего более высокую энергию, чем  $\pi$ -комплекс. Два электрона из  $\pi$ -системы идут на образование  $\sigma$ -связи  $C-X$ . При этом ароматичность кольца нарушается, т.к. атом углерода, соединившись с электрофилом  $X$ , переходит из  $sp^2$  в  $sp^3$ -гибридизованное состояние и выходит из системы сопряжения. В системе сопряжения остаются 4  $\pi$ -электрона, которые делокализованы на 5-ти углеродных атомах кольца (заряд +1).

Распределение положительного заряда в карбокатионе  $\sigma$ -комплекса отражает набор из 3-х резонансных структур (I, II и III), или одна структура с делокализованными связями (IV):

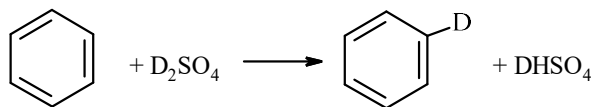


*III стадия:* отщепление протона ( $H^+$ ) от  $\sigma$ -комплекса под действием основания  $Y^-$  (остатка молекулы реагента  $XY$ ). При этом происходит восстановление ароматичности кольца, поскольку 2 электрона разрывающейся связи  $C-H$  переходят в  $\pi$ -систему цикла. Стадия завершается образованием продукта реакции замещения и соединения  $HY$ .

Стабилизация  $\sigma$  – комплекса за счет отщепления протона – энергетически более выгодный процесс, чем присоединение нуклеофильной частицы, так как в этом случае восстанавливается ароматичность системы.

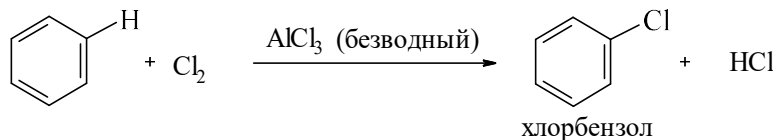
Ниже приведены основные реакции замещения в бензоле, идущие по этому механизму.

**Дейтерирование.** Атом водорода ароматического кольца можно заменить дейтерием при действии дейтерированной серной кислотой. Обмен  $H$  на  $D$  происходит быстрее, чем сульфирование кольца, и поэтому бензолсульфоновые кислоты практически не образуются:

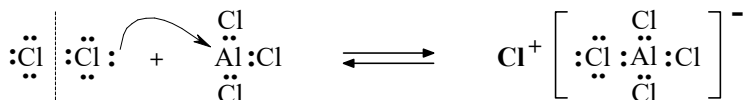


**Галогенирование.** Замещение атома водорода в бензольном кольце на галоген происходит в присутствии кислоты Льюиса ( $AlCl_3$ ,  $FeBr_3$  и т.п.) в качестве катализатора.

Схема реакции хлорирования бензола:

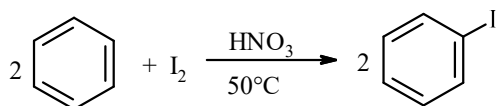
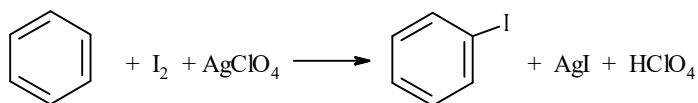


Роль катализатора  $AlCl_3$  – акцептора пары электронов – заключается в поляризации неполярной связи  $Cl-Cl$  с образованием электрофила  $Cl^+$  в составе комплекса  $Cl^+[AlCl_4]^-$ :



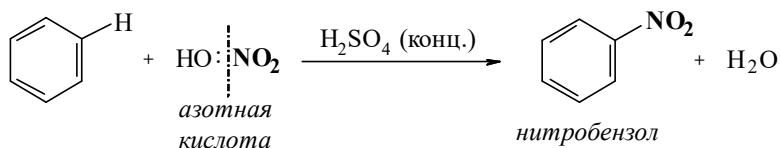
Железо в качестве катализатора бромирования – кислота Льюиса образуется непосредственно в реакционной массе.

В реакциях галогенирования иод проявляет самую низкую реакционную способность среди всех галогенов. Непосредственно с молекулярным иодом реагируют только активные ароматические соединения – анилин или фенол в щелочной среде. Для иодирования других аренов можно использовать хлорид иода I-Cl. Более высокая электроотрицательность хлора способствует участию в реакции иода в качестве электрофильной частицы. Другой путь иодирования – так называемое окислительное иодирование – заключается в добавлении в реакционную смесь окислителя – перхлората серебра или дымящей азотной кислоты:



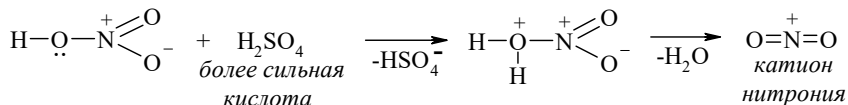
**Нитрование.** Нитросоединения ароматического ряда имеют очень большое практическое значение – они являются исходными веществами в синтезе красителей, их применяют в качестве взрывчатых и душистых веществ, используют в синтезе лекарственных препаратов.

Бензол реагирует с нитрующей смесью (смесью концентрированных азотной и серной кислот). Схема реакции:



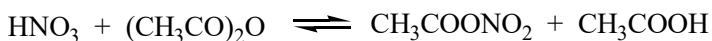
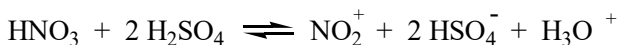
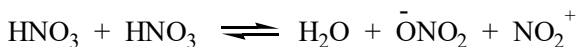


Серная кислота необходима для образования активного электрофила  $\text{NO}_2^+$ :



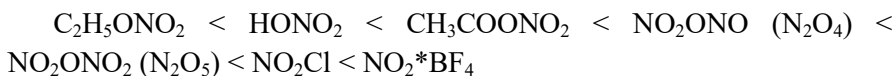
Нитрующие агенты:  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3/\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{HNO}_3/(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_2\text{BF}_4$  и др.

Образование нитрующей частицы:

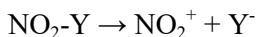


Сама азотная кислота как нитрующий агент не очень активна, т.к. процесс генерирования активной частицы должен начинаться с самопротоноирования. Он идет не очень легко, и равновесие оказывается смещенным в левую сторону.

Ряд активности нитрующих агентов:



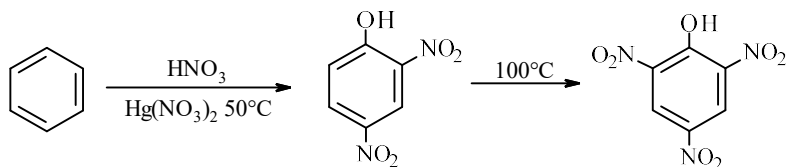
Активность перечисленных агентов в реакции нитрования зависит от природы растворителя, его способности облегчать диссоциацию



Эта способность определяется в свою очередь полярностью растворителя, наличием в нем ионов или диполей. Естественно, чем больше поляризована (или диссоциирована) связь  $\text{NO}_2\text{-Y}$  в молекуле реагента, тем более активным нитрующим агентом он является.

Реакция бензола с нитрующей смесью может сопровождаться окислением бензольного ядра. Образующийся при этом фенол в условиях реакции нитруется до 2,4-динитрофенола или 2,4,6-тринитрофенола (содержатся в реакционной массе в качестве приме-

сей). В присутствии солей ртути (II), чаще всего  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ , это направление реакции становится основным:

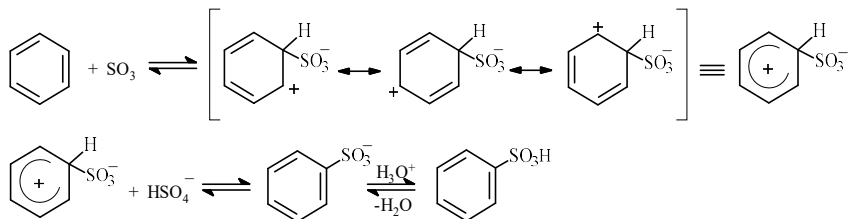


**Сульфирование.** Для сульфирования часто применяется концентрированная серная кислота или олеум (серная кислота, содержащая избыток  $\text{SO}_3$ ) а также сам  $\text{SO}_3$ , хлорсульфоновую кислоту. Реакция сульфирования протекает как электрофильное замещение. Несмотря на широкое применение, ее механизм недостаточно изучен. Электрофильной частицей является сам  $\text{SO}_3$ , в молекуле которого за счет трех электроотрицательных атомов кислорода на атоме серы сосредоточен значительный положительный заряд или катион  $\text{HSO}_3^+$ .

Кислотно-основное равновесие между двумя молекулами серной кислоты:



Каждая стадия реакции сульфирования обратима:

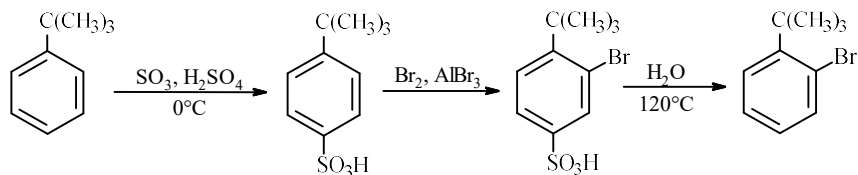


Самой медленной является стадия отрыва протона от  $\sigma$ -комплекса. Это, возможно, объясняется тем, что в рассматриваемом случае протон отщепляется не от положительно заряженного  $\sigma$ -комплекса, а от суммарно нейтральной частицы с разделенными зарядами.

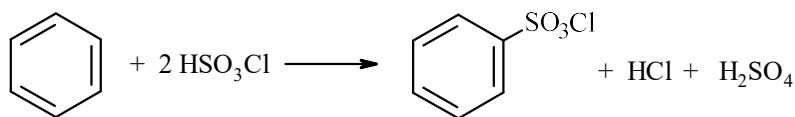
Поскольку бензолсульфокислота является сильной кислотой, то она легко диссоциирует с отрывом протона, при этом снова может

происходить протонирование бензольного кольца (испротонирование). Реакция сульфирования – обратимая. Обратимость сульфирования подтверждается увеличением выхода бензолсульфокислоты при удалении воды из реакционной смеси. При взаимодействии бензолсульфокислоты с перегретым водяным паром при 180°C образуется бензол.

Обратимость сульфирования часто используют для получения *о*-замещенных бензолов, труднодоступных другими способами, а также для введения дейтериевой метки в кольцо.



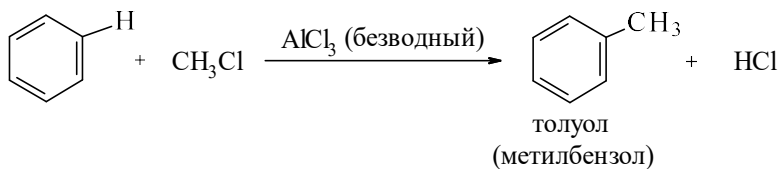
Одним из удобных способов получения сульфопроизводных бензола является их взаимодействие с хлорсульфоновой кислотой – сульфохлорирование:



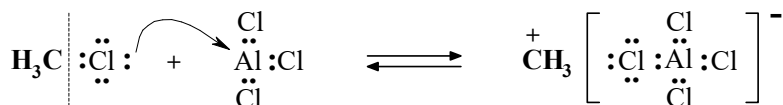
Бензолсульфонилхлорид является удобным промежуточным соединением для получения не только сульфоновой кислоты, но и эфиров и амидов бензолсульфоновых кислот.

**Алкилирование.** Замещение атома водорода в бензольном кольце на алкильную группу (образование гомологов бензола) происходит под действием *алкилгалогенидов* (реакция Фриделя-Крафтса) или *алкенов* в присутствии кислот Льюиса. В качестве алкилирующих агентов также могут быть использованы спирты, эпоксины и карбонильные соединения.

1. Алкилирование по Фриделю-Крафтсу (катализаторы галогениды алюминия, железа, олова, титана; фторид бора):

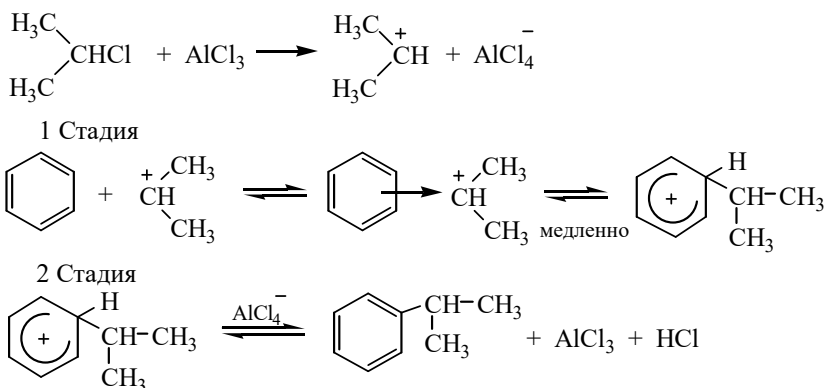


Хлорид алюминия поляризует связь С–Сl в галогеналкане и образует электрофил – карбокатион (в данном примере  $\text{CH}_3^+$ ) в составе комплекса:

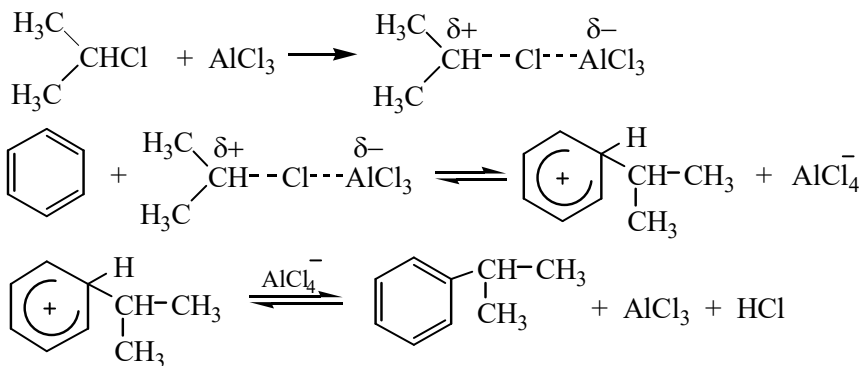


Использование в качестве алкилирующих агентов галогеналканов состава  $\text{C}_3$  и выше всегда приводит к образованию алкилбензолов с разветвленным алкильным радикалом, *n*-пропилбензол и другие *n*-алкилбензолы не могут быть получены по реакциям алкилирования. Это объясняется в перегруппировке первичных карбокатионов в более устойчивые вторичные или третичные на стадии образования электрофильной частицы.

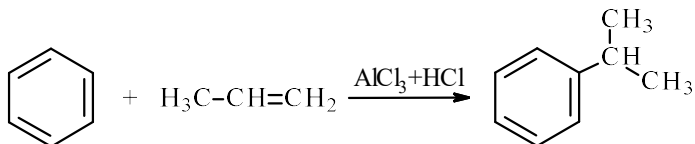
Принято два возможных механизма протекания реакции. В первом случае электрофильной частицей является карбокатион, образующийся в результате взаимодействия галогеналкана с хлоридом алюминия (кислотой Льюиса):



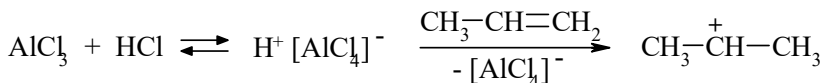
Во втором случае можно предполагать, что электрофилом служит алкильная группа полярного комплекса  $\text{AlCl}_3$  с алкилгалогенидом.



2. Алкилирование бензола алкенами в присутствии  $\text{AlCl}_3$  и хлороводорода:



Образование электрофила – карбокатиона – происходит по схеме:



В лабораторной практике алкилирование аренов находит ограниченное применение. Соединения с электроноакцепторными заместителями в кольце в эту реакцию не вступают. Арены же, способные алкилироваться, реагируют, как правило, неоднозначно с образованием сложных смесей. Причина этого состоит в большей реакционной способности образующихся алкиларенов по сравнению с исходным ароматом из-за электронодонорного характера алкильной группы. Поэтому может происходить ди- и полиалкилирование бензольного кольца, причем легкость вступления в ароматическое ядро последующих групп возрастает. Чтобы избежать полиалкилирования в реакцию вводят очень большой избыток арена.

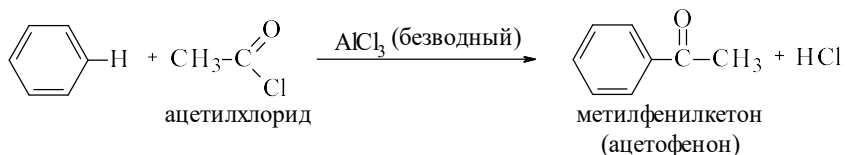
Кроме того, алкилирование обратимо, и наряду с прямой реакцией протекает и обратная. Особенно легко дезалкилируется трет-бутилбензол.

Для алкилирования ароматического ядра широко используют формальдегид. В присутствии протонных кислот он превращается в активную электрофильную частицу  $^+\text{CH}_2\text{OH}$ . Эта частица реагирует с ароматическим ядром по обычному механизму электрофильного замещения. Образующийся бензиловый спирт также может образовывать карбокатион и алкилировать ядро исходного арена с образованием диарилметана (реакция). Если реакцию проводить в избытке  $\text{HCl}$ , то продуктом является хлорметильное производное.

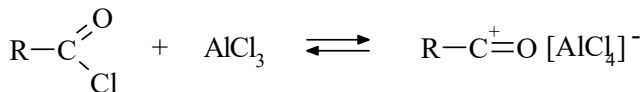
Хлорметиление проводят действием формальдегида и газообразного  $\text{HCl}$  в присутствии хлорида цинка при  $60^\circ\text{C}$  (реакция).

Другие алифатические альдегиды и кетоны, кроме формальдегида, обычно используют в качестве алкилирующих агентов для получения соединений ряда дифенилметана. Использование ароматических альдегидов в качестве алкилирующего агента позволяет получить трифенилметан и его производные.

**Ацилирование.** Реакция ацилирования представляет собой важнейший метод синтеза ароматических кетонов путем замещения атома водорода в ядре на ацильную группу  $\text{RCO-}$ . Для введения ацильной группы  $-\text{CR}=\text{O}$  по Фриделю-Крафтсу в качестве ацилирующих агентов используют ангидриды или хлорангидриды карбоновых кислот (ацилхлориды)  $\text{R-CO-Cl}$ . Реакция ведется в присутствии катализаторов – кислот Льюиса. Реакцию обычно проводят в малополярных органических растворителях – сероуглероде, нитробензоле, тетрахлорметане, тетрахлорэтилене, хлорбензоле. Сероуглерод удобен тем, что не влияет на активность катализаторов, но он ядовит и очень пожароопасен. В галогенуглеводородах и нитробензоле катализатор образует комплекс с растворителем, поэтому его активность несколько снижается.

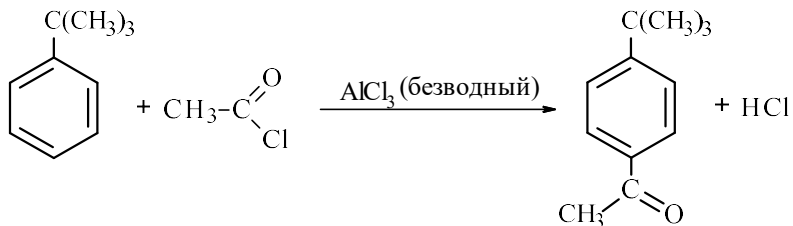


Хлорид алюминия как кислота Льюиса (акцептор пары электронов) образует с ацилхлоридом комплекс, содержащий активную электрофильную частицу – ацил-катион  $R-C^+=O$  (в данном примере  $CH_3-C^+=O$ ).

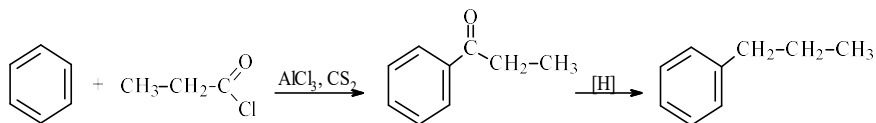


Реакция ацилирования протекает по общему механизму электрофильного замещения в ароматическом ядре. Получающийся ароматический кетон образует комплекс с хлоридом алюминия, который разлагают действием HCl со льдом (реакция, механизм).

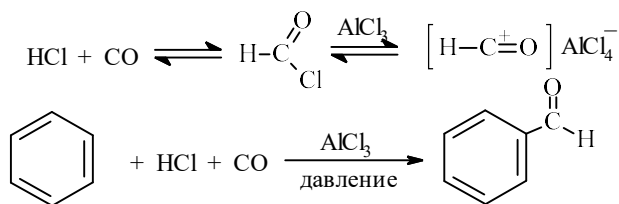
Ацилирование чувствительно к объему заместителя и протекает преимущественно в *para*-положение к объемной группе:



Реакция ацилирования лишена тех недостатков, которые характерны для реакции алкилирования. Карбонильная группа является акцептором электронов, она дезактивирует кольцо, и последующего ацилирования не происходит. Поэтому ацилирование с дальнейшим восстановлением карбонильной группы можно использовать вместо алкилирования для введения одной алкильной группы в кольцо, а также алкильного заместителя с неразветвленным углеродным скелетом:



В ароматическое кольцо можно ввести и альдегидную группу (реакция формилирования по Гаттерману-Коху). Реакцию формилирования осуществляют смесью CO и HCl в присутствии  $AlCl_3$ .



Реакция ацилирования осуществляется только со сравнительно активными аренами. Ее еще можно провести с галогенбензолами (слабо дезактивирующий заместитель), но ацилирование аренов с сильными электроноакцепторными заместителями в кольце не происходит.

### Влияние заместителей в бензольном кольце на направление и скорость электрофильного замещения

В незамещенном бензоле  $\text{C}_6\text{H}_6$  электронная плотность в кольце распределена равномерно и при взаимодействии с электрофильным реагентом равновероятна атака любого из шести атомов углерода.

В производных бензола  $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$  под влиянием заместителя  $\text{X}$  равномерность распределения  $\pi$ -электронного облака нарушена, т.е. имеются области повышенной и пониженной электронной плотности. Поэтому направление и легкость электрофильной атаки зависят от природы заместителя. Ориентирующее влияние заместителей определяется их электронными эффектами (статический фактор) и стабильностью промежуточно образующихся карбокатионов –  $\sigma$ -комплексов (динамический фактор).

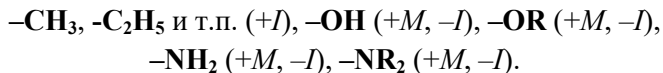
**Правила ориентации** при электрофильном замещении в производных бензола:

- заместители, имеющиеся в бензольном ядре, направляют вновь вступающую группу в определенные положения, т.е. оказывают ориентирующее действие;
- по своему направляющему действию все заместители делятся на две группы: *ориентанты первого рода* и *ориентанты второго рода*.

**Ориентанты I рода (орто-пара-ориентанты)** направляют последующее замещение преимущественно в *орто*- и *пара*-положения.

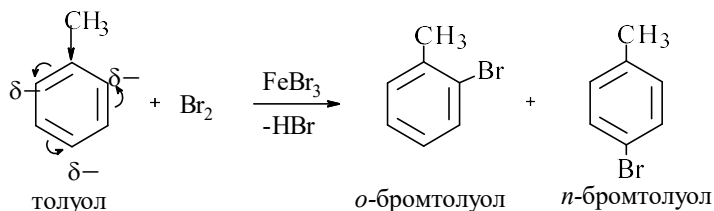


К ним относятся **электронодонорные** группы (электронные эффекты групп указаны в скобках):



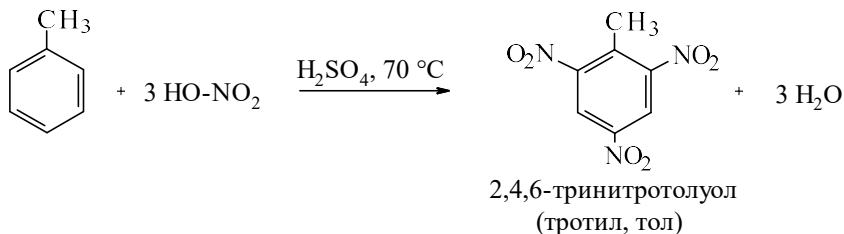
Ориентанты I рода повышают электронную плотность в бензольном кольце, особенно на углеродных атомах в *орто*- и *пара*-положениях, что благоприятствует взаимодействию с электрофильными реагентами именно этих атомов.

Поэтому, например, при галогенировании толуола образуется смесь изомерных *орто*- и *пара*-бромтолуолов:



Важно отметить, что электронодонорные заместители, повышая электронную плотность в бензольном кольце, увеличивают его активность в реакциях электрофильного замещения по сравнению с незамещенным бензолом. Такие заместители называются *активирующими орто-пара-ориентантами*.

Активирующее действие алкильных групп проявляется в способности гомологов бензола к образованию ди- и тризамещенных продуктов. Например:

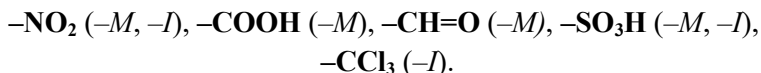


Особое место среди ориентантов I рода занимают галогены, проявляющие **электроноакцепторные** свойства:

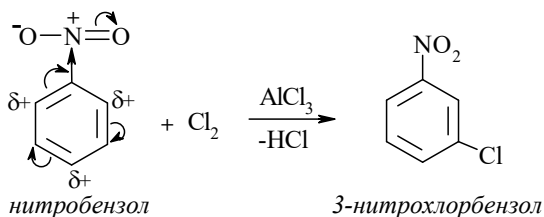


Являясь *орто-пара*-ориентантами, они замедляют электрофильное замещение. Причина – сильный  $-I$ -эффект электроотрицательных атомов галогенов, понижающий электронную плотность в кольце. Следовательно, галогены – *дезактивирующие орто-пара-ориентанты*.

**Ориентанты II рода (мета-ориентанты)** направляют последующее замещение преимущественно в *мета*-положение. К ним относятся **электрооакцепторные** заместители:



Ориентанты II рода уменьшают электронную плотность в бензольном кольце, особенно в *орто*- и *пара*-положениях. Поэтому электрофил атакует атомы углерода не в этих положениях, а в *мета*-положении, где электронная плотность несколько выше. Например:



Все ориентанты II рода, уменьшая в целом электронную плотность в бензольном кольце, снижают его активность в реакциях электрофильного замещения, т.е. являются *дезактивирующими мета-ориентантами*.

Таким образом, скорость реакций электрофильного замещения для соединений (приведенных в качестве примеров) уменьшается в ряду:



Влияние заместителей на реакционную способность монозамещенных бензолов в приведенных выше примерах рассмотрено в рамках статического фактора (электронные эффекты в исходной молекуле). Динамический фактор, т.е. стабилизирующее или дестабилизирующее действие заместителя на образующиеся в ходе реакции интермедиаты ( $\sigma$ -комплексы) имеет важнейшее значение. Относитель-

ную устойчивость этих интермедиатов можно оценить по степени делокализации заряда, которую отражает набор граничных (резонансных) структур.

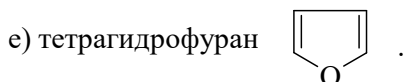
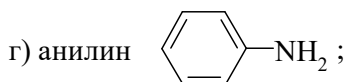
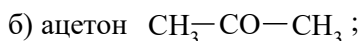
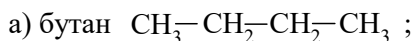
Для дизамещенных производных бензола ориентирующее влияние заместителей может быть *согласованным* или *несогласованным*. При согласованной ориентации заместители направляют электрофильный реагент в одно и то же положение кольца. В случае несогласованного влияния заместители, ориентирующие электрофил в разные положения, конкурируют между собой, что приводит образованию смеси продуктов. Основной продукт реакции определяется наиболее сильным активирующим ориентантом.

### 3. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

#### 3.1. Типы химической связи, их характеристики и свойства

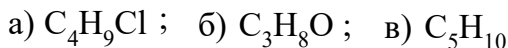
1. Что является предметом изучения органической химии? Чем обусловлено выделение органической химии в самостоятельную научную дисциплину? Укажите причины многообразия органических соединений.

2. К какому ряду и классу следует отнести соединения:

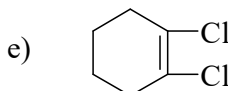
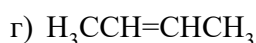
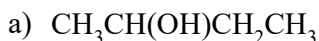


3. Какие виды изомерии встречаются в органических соединениях? Приведите конкретные примеры.

4. Напишите все возможные формулы для различных ковалентно-построенных изомеров (с учётом стереоизомерии), отвечающие приведённым ниже молекулярным формулам:



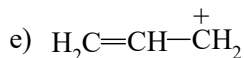
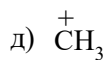
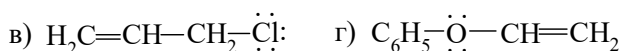
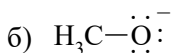
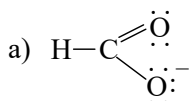
5. Укажите соединения, для которых возможна стереоизомерия:



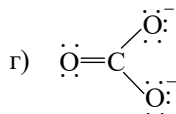
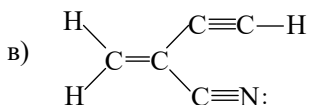
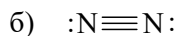
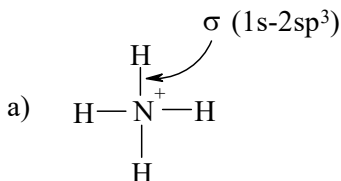
6. Дайте определение ионной и ковалентной химическим связям. Укажите физические причины возникновения связи между атомами. Приведите примеры органических соединений с ионной и ковалентной связью.

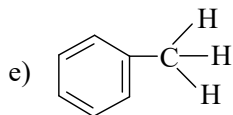
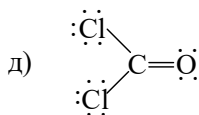
7. Какие виды гибридизации возможны для атома углерода в органических молекулах? Объясните в каждом случае форму и пространственную направленность атомных орбиталей.

8. Укажите соединения, все атомы которых лежат в одной плоскости:

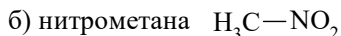


9. Дайте определение  $\sigma$ - и  $\pi$ -связям. Укажите, какие из связей в нижеприведенных соединениях относятся к  $\sigma$ - или  $\pi$ -типу, а также орбитали, участвующие в их образовании (в качестве иллюстрации это сделано для первого соединения):



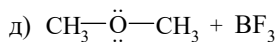
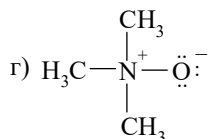
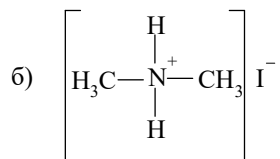
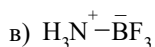
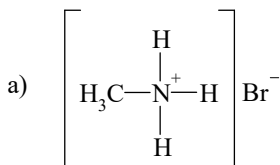


10. Нарисуйте атомно-орбитальные модели молекул:



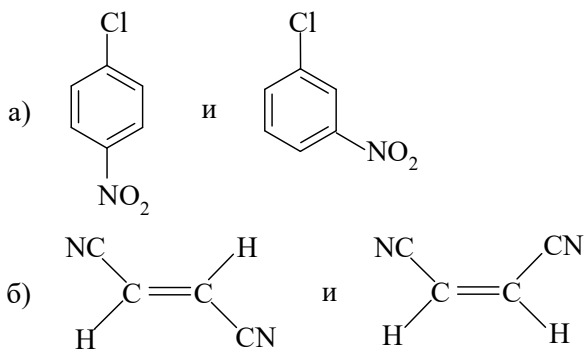
Каково пространственное строение этих молекул? Изобразите  $\sigma$ -связывающие МО. Какие АО участвуют в образовании связей C-N и N-N в соединениях (а) и (б)?

11. В каком случае донорно-акцепторное взаимодействие приводит к семиполярной связи? В чём её отличие от ионной и ковалентной? Какие из приведенных соединений имеют семиполярную связь:

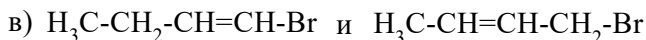
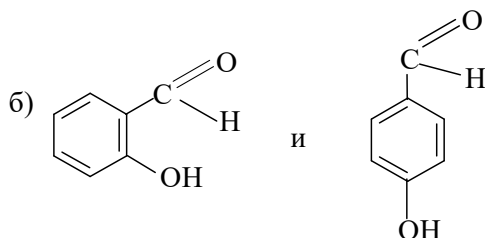


12. Длина связи C=C составляет  $1,34\text{\AA}$ , связи H-H –  $0,60\text{\AA}$ . Вычислите длину связи C-H при втором углеродном атоме в соединении  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$ . Короче она или длиннее, чем одна из связей C-H при атоме  $\text{C}_3$ ? Дайте пояснение.

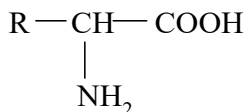
13. Какое соединение в каждой из перечисленных ниже пар имеет больший дипольный момент:



14. Укажите более высококипящее вещество в каждой паре:



15. Объясните причину отсутствия летучести у  $\alpha$ -аминокислот:



### 3.2. Структуры Льюиса.

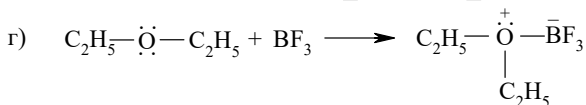
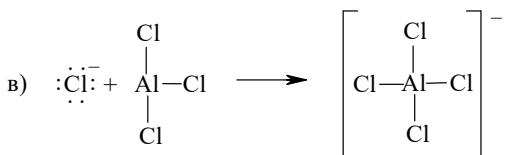
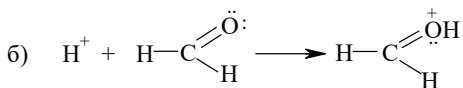
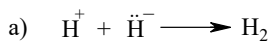
#### Классификация реагентов и реакций

1. Напишите формулы Льюиса (октетные формулы) для приведенных соединений. Поставьте на всех атомах, не являющихся нейтральными, знаки зарядов:

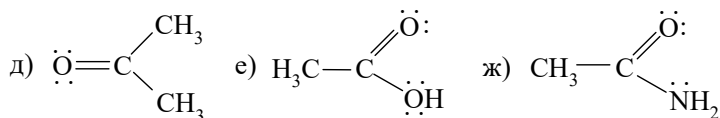
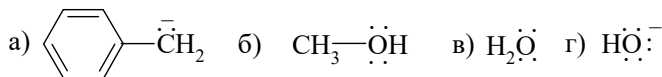






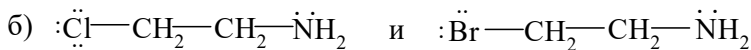
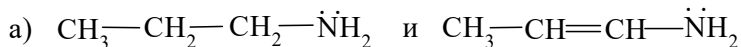


6. Каковы сопряжённые кислоты следующих оснований:

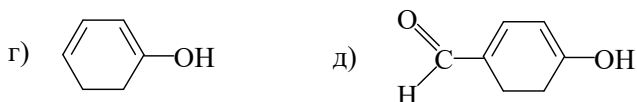
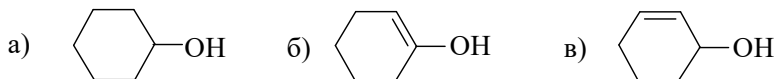


7. Как влияет структура кислоты и сопряженного с ней основания на кислотность (основность) соединения?

8. Сравните основности следующих соединений:



9. Расположите соединения в порядке уменьшения силы кислот:



10. Определите, в одинаковой ли последовательности снижается кислотность в газовой фазе и в водном растворе в следующих группах соединений:

- а) 2-метилпропантиол-1, этантиол, пропантиол-2;
- б) пропанол-1 и пропантиол-1.

11. Расположите соединения каждой группы в ряд по уменьшению кислотности:

- а) фенол, *n*-метилфенол, *n*-нитрофенол;
- б) бензиловый спирт  $C_6H_5CH_2OH$ , бензиламин  $C_6H_5CH_2NH_2$ , фенилметантиол  $C_6H_5CH_2SH$ ;
- в) этан, этилен, ацетилен.

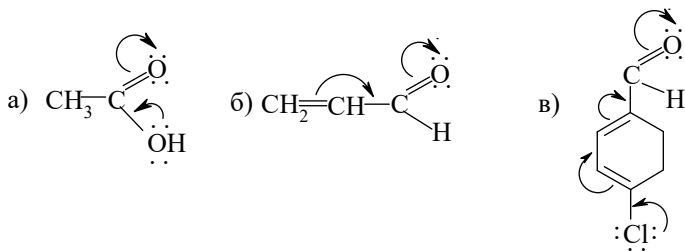
12. Определите, в одинаковой ли последовательности снижается основность в газовой фазе и в водном растворе в каждой из следующих групп соединений:

- а) диметиламин и триметиламин;
- б) этиловый спирт и диэтиловый эфир;
- в) изопропиловый спирт, метиловый спирт и *трет*-бутиловый спирт;
- г) диэтиловый эфир и диэтилсульфид;
- д) аммиак, метиламин, этиламин, пропиламин, *трет*-бутиламин;
- е) диметиламин и диметилсульфид.

13. Можно ли при помощи экстракции 10%-м раствором гидроксида натрия разделить смесь гексанола-1 и гексантиола-1? Для обоснования ответа напишите схемы соответствующих реакций.

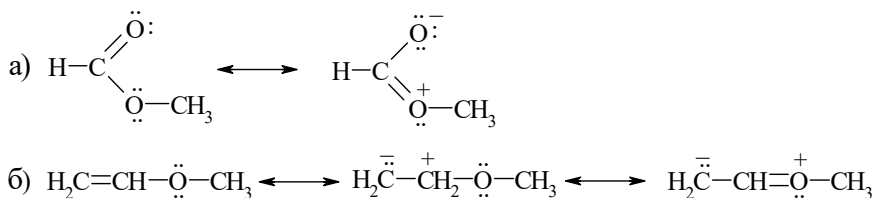
14. Определите наиболее прочную из возможных водородных связей, возникающих в этанольном растворе фенола.

15. В формулах приведённых соединений делокализация электронов показана изогнутыми стрелками:



Опишите строение этих соединений набором предельных (резонансных) структур.

16. Ниже представлены предельные структуры, описывающие строение метилформиата (а), винилметилового эфира (б):



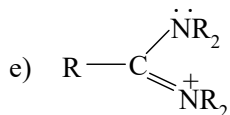
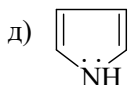
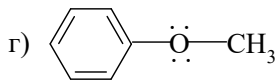
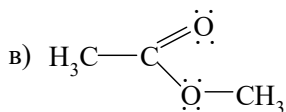
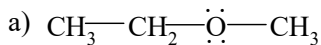
Опишите делокализацию электронов указанных соединений одной структурной формулой, дополненной изогнутыми стрелками.

17. Приведите граничные структуры для соединений:

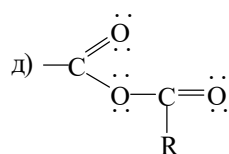
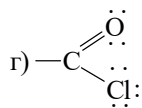
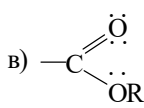
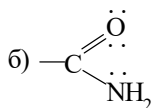
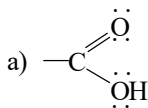
- а)  $\text{HN}_3$  азотистоводородная кислота  
 б)  $\text{CH}_3\text{CN}$  ацетонитрил

Какая из структур даёт наибольший вклад в резонансный гибрид этих молекул? Обоснуйте Ваш выбор.

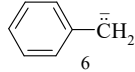
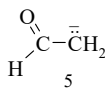
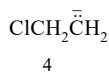
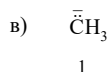
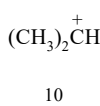
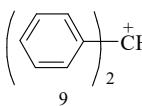
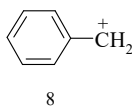
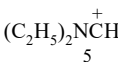
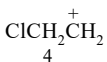
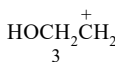
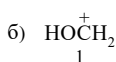
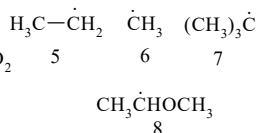
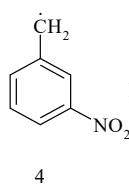
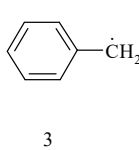
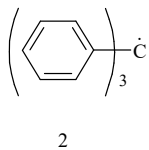
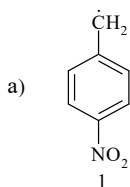
18. Укажите электронные эффекты гетероатомов в следующих соединениях:



19. Расположите перечисленные ниже группы в порядке возрастания  $-\text{M}-$  эффекта:



20. Расположите приведённые ниже интермедиаты в порядке увеличения их термодинамической устойчивости:



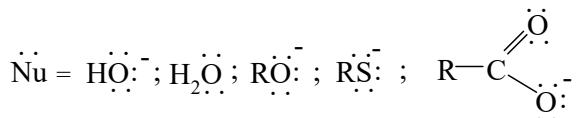
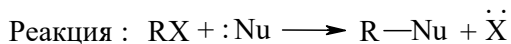
21. Дайте определения понятиям:

- а) гетеролитический разрыв  $\sigma$ -связи;
- б) гомолитический разрыв  $\sigma$ -связи;
- в) электрофил;
- г) нуклеофил;
- д) реакция радикального замещения;
- е) реакция электрофильного присоединения.

22. Какое из соединений будет легче вступать в реакции  $Ad_E$  типа (по  $C=C$ -связи) и почему:

- а)  $CH_3-CH=CH_2$
- б)  $H_3C-O-CH=CH_2$
- в)  $H_2C=CH-CN$

23. Расположите перечисленные ниже реагенты в порядке возрастания их нуклеофильной активности в  $S_N$ -реакциях с одним и тем же субстратом:



24. Изобразите в общем виде энергетический профиль трехстадийной химической реакции – лимитирующей и экзотермичной на второй стадии, а в целом эндотермичной. Укажите на профиле положения соответствующих переходных состояний и интермедиатов.

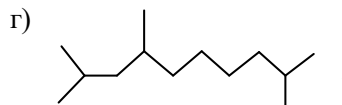
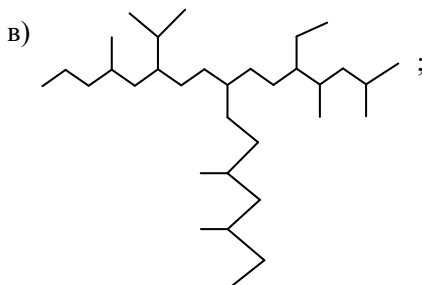
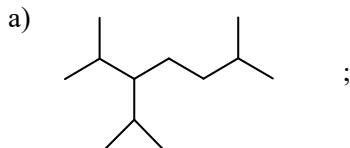
### 3.3. Алканы

1. Укажите главнейшие природные источники и методы получения из них предельных углеводов.

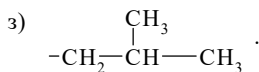
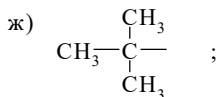
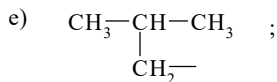
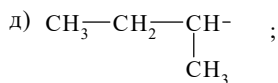
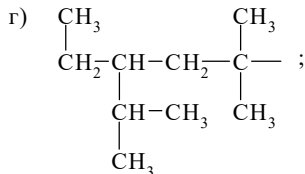
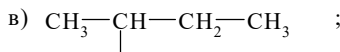
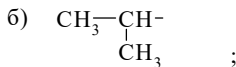
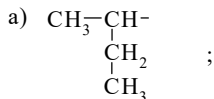
2. Учитывая имеющиеся закономерности, определяющие взаимосвязь физических свойств алканов с их строением, расположите углеводороды в порядке уменьшения их температур кипения:

- а) 3,3-диметилпентан;
- б) *n*-гептан;
- в) 2-метилгептан;
- г) *n*-пентан;
- д) 2-метилгексан.

3. С помощью сжатых формул (абрисов молекул) ниже приведены структуры некоторых алканов. Напишите эквивалентные им сокращенные структурные формулы и дайте названия соединениям по рациональной номенклатуре и номенклатуре IUPAC:



4. Назовите приведенные алкилы. Отметьте идентичные:



5. Напишите структурные формулы соединений, назовите их:

а) метилизобутилметан;

б) метилди-*трет*-бутилметан;

в) изобутилизопропилметан.

6. Напишите структурную формулу наиболее богатого метильными группами углеводорода состава  $\text{C}_8\text{H}_{18}$ , получите его всеми возможными способами.

7. Алкан имеет плотность паров по воздуху 4,414. Определите формулу алкана.

8. Установите строение карбоновой кислоты, которая при сплавлении со щелочью образует изобутан, а электролиз водного раствора её соли приводит к 2,5-диметилгексану. Напишите схемы реакций.

9. Что понимают под термином «конформация молекулы»? Учтивая вращение только вокруг указанной чертой связи, приведите формулы Ньюмена наиболее устойчивых конформеров:



10. Объясните, почему для алканов характерны реакции радикального замещения?

11. Напишите реакцию монохлорирования 2-метилбутана. Опишите отдельные стадии свободнорадикального цепного процесса. Какие углеводородные радикалы образуются на медленной стадии? Сравните их устойчивость. В каком направлении скорость реакции будет наибольшей?

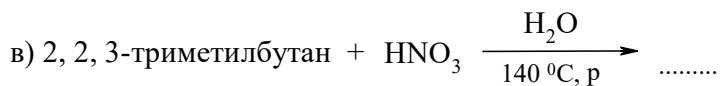
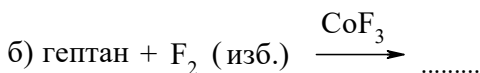
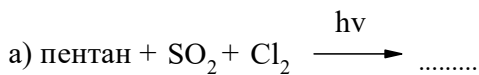
12. Установите строение углеводорода  $C_6H_{14}$ , при монобромировании которого образуется третичное бромпроизводное  $C_6H_{13}Br$ ; углеводород  $C_6H_{14}$  может быть получен реакцией Вюрца и электролизом по Кольбе без побочных продуктов. Приведите схемы всех химических реакций.

13. С помощью каких реакций можно осуществить следующие превращения:

а) пропан  $\rightarrow$  2,3-диметилбутан;

б) пропионовая кислота  $\rightarrow$  2-нитробутан.

14. Напишите уравнения реакций и назовите образующиеся продукты:



15. а) Фотохимическое окисление 2-метилпентана дает гидропероксид, образованию которого способствует присутствие инициатора – пероксида бензоила. Приведите структуру этого гидропероксида и механизм его образования;

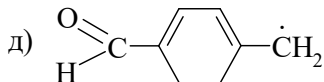
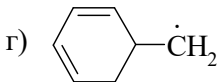
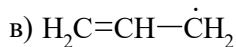
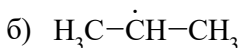
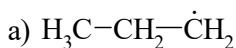
б) образовавшийся гидропероксид разлагается при нагревании, образуя спирт и симметричный кетон ( $R_2CO$ ). Каковы продукты разложения?



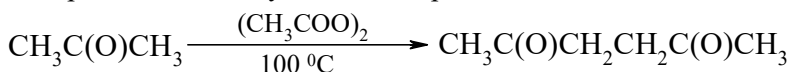
16. Осуществите крекинг 2,2-диметилпентана. Какие свободные радикалы могут при этом образоваться? Покажите, какие низкомолекулярные углеводороды (алканы и алкены) могут быть получены в результате последующих превращений радикалов?

17. При хлорировании алканов (20°C на свету) относительные скорости замещения третичного, вторичного и первичного атомов водорода составляют 5:3,8:1. Используя эти данные, рассчитайте изомерный состав смеси, которая образуется при монохлорировании изобутана.

18. Расположите приведенные ниже радикалы в порядке уменьшения их стабильности:

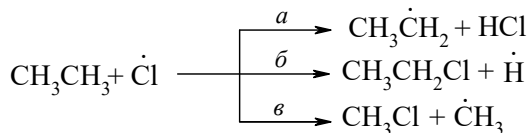


19. Предложите схему механизма реакции:

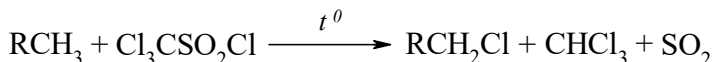


20. Назовите продукты фотолитического разложения в газовой фазе эквимолярной смеси  $\text{CH}_3\text{N}=\text{NCH}_3$  и  $\text{CH}_3\text{N}=\text{NCD}_3$ . Найдите соотношение между полученными продуктами. Кинетический эффект (H/D) равен 1.

21. В этане энергии связей C–H и C–C составляют 98 и 88 ккал/моль соответственно. Объясните, почему в радикальных процессах, протекающих в не очень жёстких условиях, преимущественно разрываются более прочные связи C–H. Какая из приведенных ниже возможных реакций этана с атомарным хлором реализуется в действительности? Ответ подробно мотивируйте. Необходимые справочные данные: энергия связи C–Cl в метилхлориде 84 ккал/моль, энергия связи C–Cl в этилхлориде 82 ккал/моль, энергия связи H–Cl 103 ккал/моль.

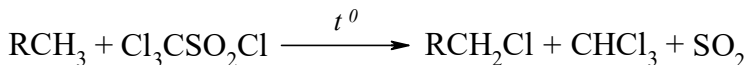


22. Гексахлорэтан получают в промышленности по схеме:



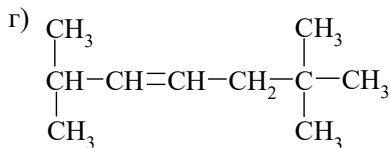
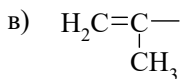
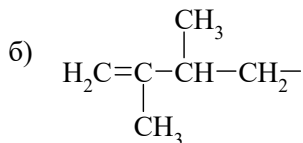
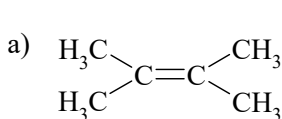
Предложите схему образования гексахлорэтана.

23. Хлорирование углеводородов трихлорметансульфохлоридом протекает по схеме, представленной ниже. Напишите наиболее вероятные стадии развития и обрыва цепи.



### 3.4. Алкены

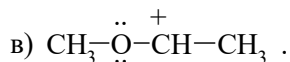
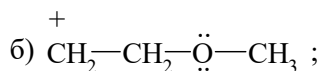
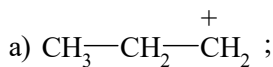
1. Назовите приведенные ниже соединения и радикалы по IUPAC-номенклатуре:



2. Какие соединения называются *цис-транс*-изомерами? В чем отличие понятий «конформация» и «конфигурация»? Приведите примеры.

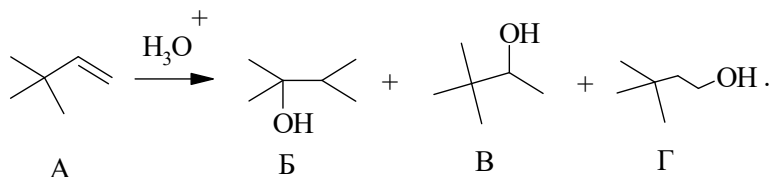
3. Какой особенностью строения двойной связи обусловлено появление в ряду алкенов геометрической изомерии? Объясните, почему *цис-транс*-изомеризация алкенов требует большей затраты энергии, чем взаимные превращения конформаций у алканов?



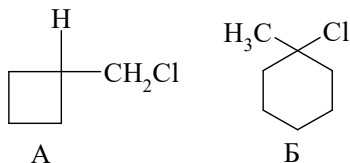


10. Как можно доказать, что реакция присоединения брома к C=C-связи протекает как электрофильное присоединение (а не радикальное и нуклеофильное присоединение или присоединение по молекулярному механизму)?

11. Гидратация соединения А в присутствии кислоты приводит к продуктам Б и В, но не Г. Дайте объяснение.

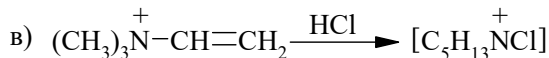
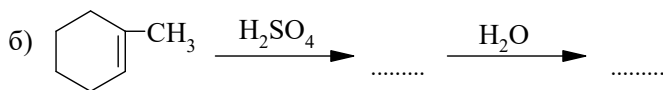


12. В условиях ионного присоединения метиленициклобутан реагирует с HCl, образуя соединение А; метиленициклогексан в тех же условиях дает соединение Б. Объясните это.



13. Что общего между ионным присоединением по правилу Марковникова, ионным присоединением против правила Марковникова и свободнорадикальным присоединением против правила Марковникова?

14. Предскажите основные продукты следующих реакций:



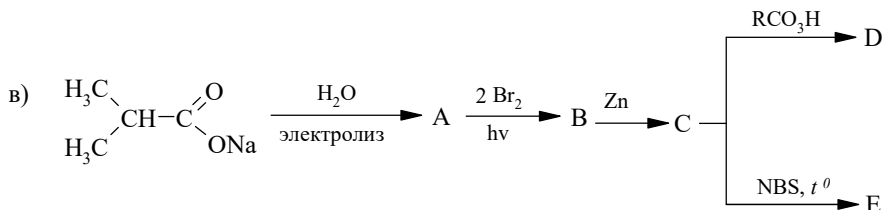
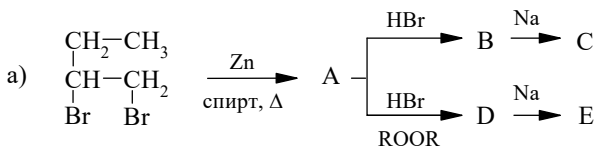
15. Как химическим путем можно разделить смесь *n*-пентана и пентена-1?

16. а) Дайте определение понятиям: полимеризация, мономер, олигомер, полимер, степень полимеризации, структурное звено;

б) установите строение мономера, если известно, что его димер в результате озонлиза образует смесь ацетона и триметилуксусного альдегида.

17. Напишите структурную формулу соединения состава  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ , если известно, что оно обесцвечивает бромную воду, при гидратации образует третичный спирт состава  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$  (т.е. OH-группа находится при третичном атоме углерода), а при окислении хромовой смесью – ацетон и пропионовую кислоту ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ ). Напишите уравнения реакций.

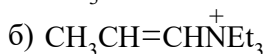
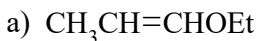
18. Напишите уравнения всех последовательных реакций:



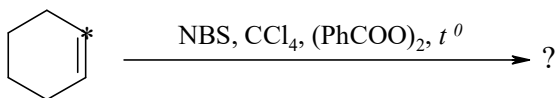
19. Алкен массой 0,7 г, образующий при гидробромировании единственный продукт, присоединил бром массой 1,6 г. Определите формулу алкена и докажите его строение.

20. При дегидратации в кислой среде 2,2-диметилциклогексанола получено два вещества: изопропилиденциклопентан и 1,2-диметилциклогексен-1. Предложите механизмы образования этих веществ в указанных условиях.

21. Какие продукты присоединения  $\text{Br}_2$  образуются в присутствии избытка меченой соли  $\text{LiBr}^*$  при бромировании соединений:



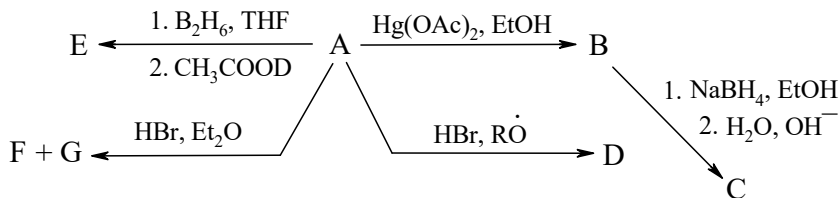
22. Предскажите распределение изотопной метки в продуктах бромирования меченого циклогексена (атом  $^{13}\text{C}$  в циклогексене маркирован звездочкой (\*)) с помощью N-бромсукцинимиды (NBS):



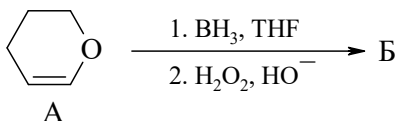
23. Расшифруйте схему для случаев, когда исходное соединение А:

а) 3,3-диметилбутен-1;

б) 2-фенилпропен-1.



24. Напишите структуру соединения Б и объясните высокую региоселективность гидроборирования дигидропирана А:



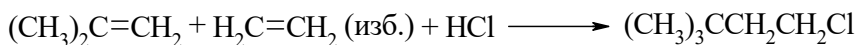
25. Напишите структурные формулы алкенов, при озонлизе которых получаются:

- смесь ацетона и бензальдегида;
- 9-оксодеканаль;
- смесь (1:2) бутандиона-2,3 (диацетила) и формальдегида.

26. Какие соединения получаются при действии на *транс*-1-фенилпропен-1:

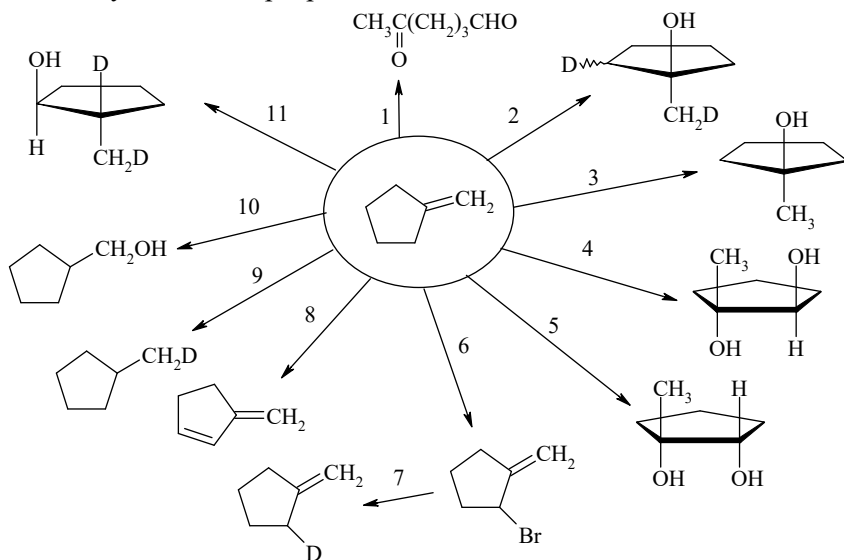
- дибромкарбена;
- триплетного метилена?

27. Объясните реакцию и предложите её механизм:

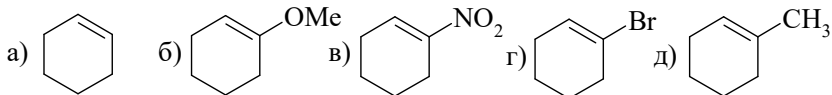


28. При действии на гексен-5-ол-2 раствора брома в тетрахлорметане образовалось соединение состава  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{BrO}$ . Какое строение имеет это соединение? Приведите механизм его образования.

29. Осуществите превращения:



30. Расположите субстраты в порядке увеличения их реакционной способности в реакции с бромоводородом. Ответ обоснуйте.



### 3.5. Диены и полиены

1. Напишите структурные формулы изомерных диеновых углеводородов состава  $C_5H_8$ . Назовите их по IUPAC-номенклатуре. К какому типу диенов относится каждый из них?

2. Нарисуйте формулы следующих геометрических изомеров:

а) (*E,E*)-октадиена-3,5 (для *s-цис*-конформации);

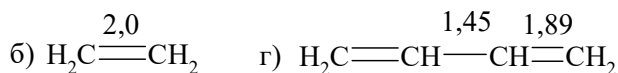
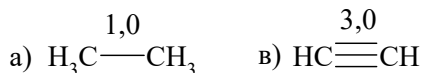
б) (*Z,E*)-октадиена-3,5 (для *s-транс*-конформации).

3. Получите диеновые углеводороды из следующих соединений:

а) 1,3-дихлор-2-метилбутана;

б) 2,3-дибромбутена-1.

4. Ниже приведен порядок связи (число ковалентных связей между атомами углерода) для этана, этилена, ацетилен и дивинила:



Почему для дивинила эти величины являются дробными?

5. Дайте определения понятию «энергия сопряжения». Чему равна эта энергия для бутадиена-1,3? Как её можно определить?

6. Объясните, почему теплота гидрирования пентадиена-1,4 (254,56 кДж/моль) вдвое больше теплоты гидрирования бутена-1, а у бутадиена-1,3 она составляет лишь 239 кДж/моль?

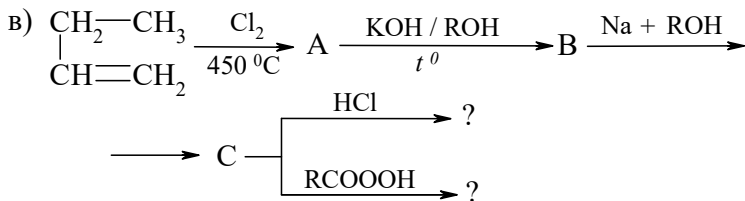
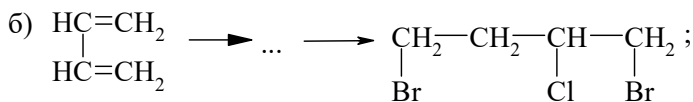
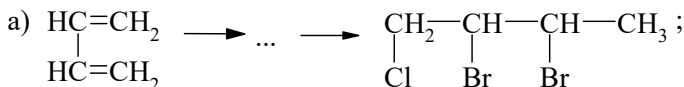
7. Почему протонирование по атомам углерода  $C_2$  и  $C_3$  2-метилбутадиена-1,3 можно расценивать как несущественное?



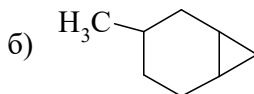
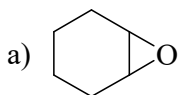
8. Как будет протекать взаимодействие гексадиена-2,4 с бромом (1 моль) в следующих условиях:

- а) при низкой температуре (-55 °С) (кинетический контроль);  
 б) при комнатной температуре (термодинамический контроль)?

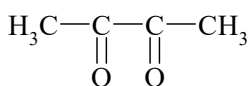
9. Осуществите превращения:



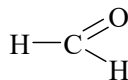
10. Исходя из ациклических органических соединений и используя любые неорганические реагенты, предложите синтез следующих соединений:



11. Какова структурная формула углеводорода  $\text{C}_6\text{H}_{10}$ , который при озонлизе образует смесь диацетила и формальдегида:



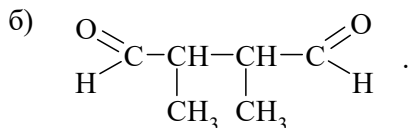
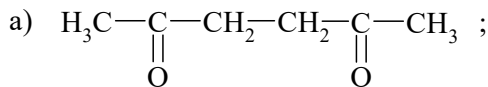
диацетил



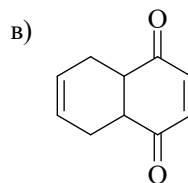
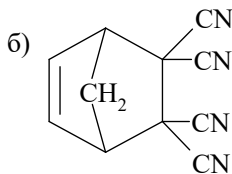
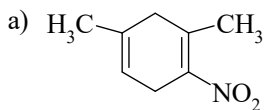
формальдегид

12. При окислении углеводорода  $\text{C}_8\text{H}_{14}$  в жёстких условиях образуется ацетон и оксид углерода (IV). Какова структурная формула этого углеводорода?

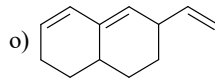
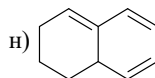
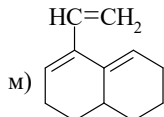
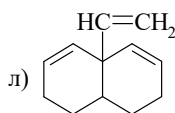
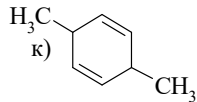
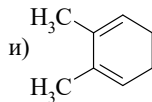
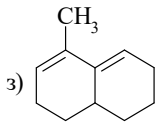
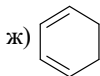
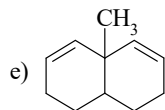
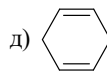
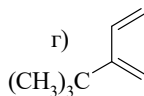
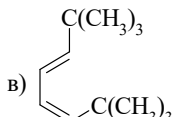
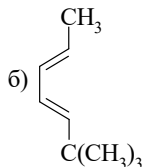
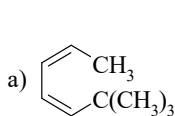
13. Установите строение полимеров, при озонлизе которых образуются соединения:



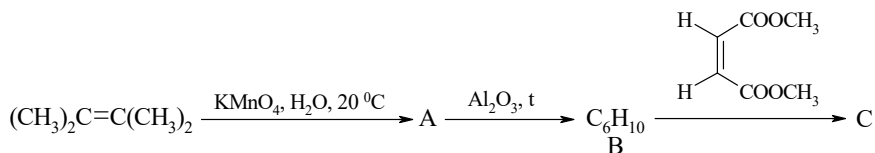
14. Укажите диены и диенофилы, при взаимодействии которых образуются следующие аддукты реакции Дильса-Альдера:



15. Какие из диенов не вступают в реакцию Дильса-Альдера (термический вариант)?



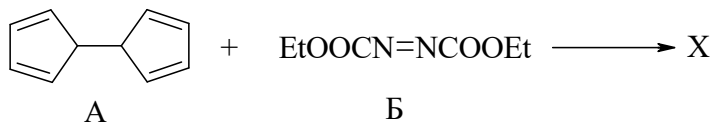
16. Расшифруйте цепочку превращений:



17. Предложите объяснение следующему факту: реакционная способность *транс*-пентадиена-1,3 в реакции Дильса-Альдера сравнима с реакционной способностью бутадиена-1,3, а *цис*-пентадиен-1,3 реагирует гораздо медленнее, чем бутадиен-1,3.

18. Циклопентадиен – типичный сопряженный 1,3-диен, однако он присоединяет галогеноводороды  $\text{HHal}$  ( $\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) с образованием единственного продукта 3-галогенциклопентена-1 как в условиях кинетического, так и термодинамического контроля. Объясните этот факт.

19. Взаимодействие дициклопентадиенила (**A**) с азодикарбоновым эфиром (**B**) протекает в две стадии, каждая из которых представляет собой внутри- или межмолекулярную реакцию Дильса-Альдера и приводит к образованию аддукта **X**:



Приведите структуру аддукта **X**, а также его предшественника, образующегося на первой стадии реакции.

20. Какую конфигурацию будут иметь гексадиены-2,4, полученные при термоллизе *цис*- и *транс*-1,2-диметилциклобутенов-3, а также октатриен-2,4,6, полученный при термоллизе *цис*-1,2-диметилциклогексадиена-3,5?

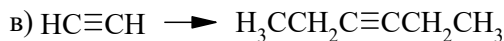
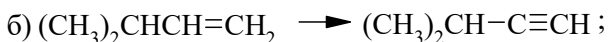
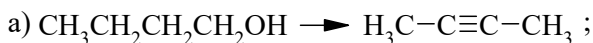
### 3.6. Алкины

1. Напишите структурные формулы следующих ацетиленовых углеводородов:

- а) диизопропилацетилена;
- б) *трет*-бутилацетилена;
- в) *втор*-бутиламилацетилена;
- г) винилацетилена;
- д) октадиен-1,7-ина-4;
- е)  $\text{DC}\equiv\text{C}-\text{CD}_3$

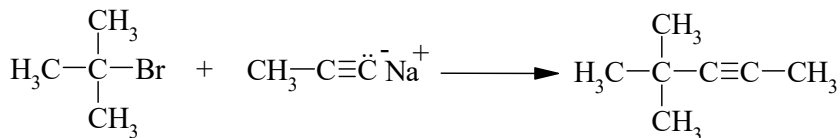
Назовите их по номенклатуре IUPAC.

2. Действием каких реагентов можно осуществить следующие превращения:



3. Какова природа тройной связи в ацетилене с точки зрения современных представлений?

4. Почему нельзя получить 4,4-диметилпентин-2 с помощью реакции, приведённой ниже?



5. Сколько молекул бромистоводородной кислоты можно отщепить от 1,2-дибромциклогексана при действии амида натрия?

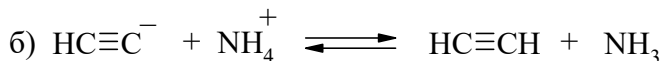
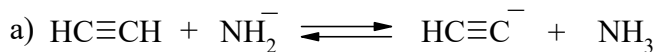
6. При действии амида натрия на ацетилен получают соединение, которое после обработки изопропилхлоридом образует соединение А, содержащее тройную связь. Соединение А при обработке раствором  $\text{Cl}_2$  в воде даёт соединение Б. Что более реакционноспособно по отношению к карбаниону – соединение Б или вещество, полученное при гидратации соединения А в присутствии соли ртути?

7. Как объяснить:

а) изменение кислотных свойств в ряду: ацетилен ( $pK_a = 26$ ) > этилен ( $pK_a = 36$ ) > этан ( $pK_a > 40$ );

б) более кислые свойства цианистого водорода по сравнению с ацетиленом?

8. Определите, что является кислотой, а что основанием в ниже-приведённых реакциях:



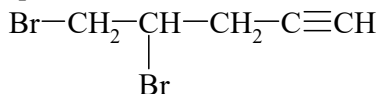
9. Расположите приведённые углеводороды в ряд по возрастанию их реакционной способности в реакциях электрофильного присоединения:

а) пропилен;

б) метилацетилен;

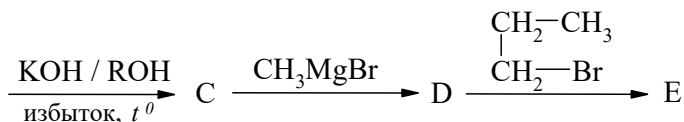
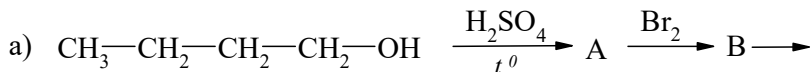
в) 2-метилпентадиен-2,4.

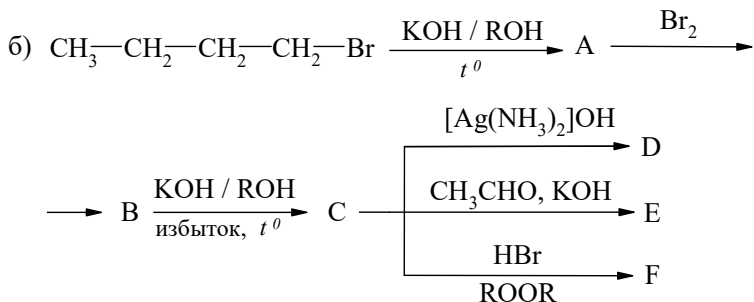
10. Объясните, почему при действии брома (1 моль) на аллилацетилен образуется дибромид?



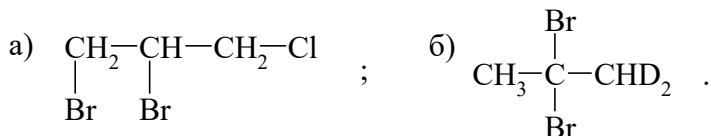
11. Приведите несколько способов получения бутана из ацетилена.

12. Напишите полные уравнения всех последовательных реакций. Назовите полученные соединения. Для стадии получения продукта F приведите механизм реакции.

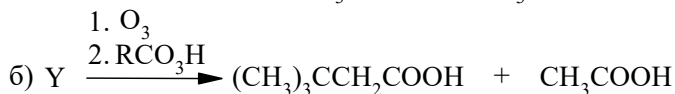
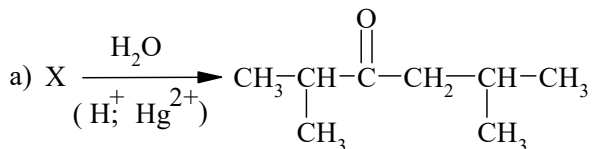




13. Предложите наиболее целесообразные пути синтеза следующих соединений, используя в качестве исходного вещества ацетилен:



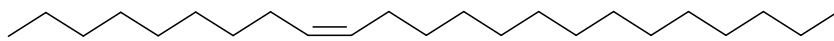
14. Какие алкины (X,Y) следует использовать в указанных реакциях:



15. Из ацетилена объёмом 3,36 л (н.у.) получили бензол объёмом 2,5 мл. Определите выход продукта, если плотность бензола равна 0,88 г/мл.

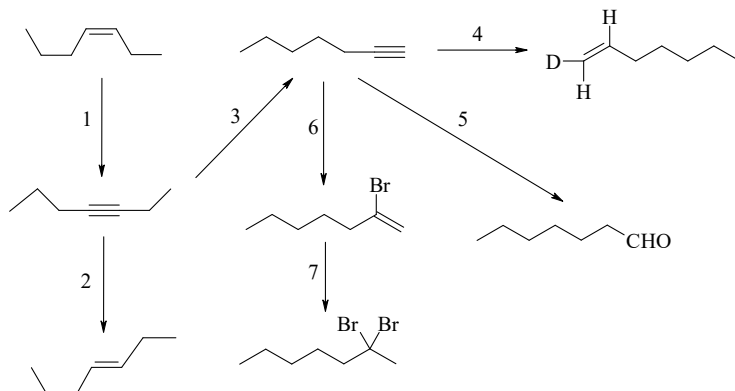
16. Вам дали отдельные образцы бутина-1, бутена-1, бутина-2 и октана. С помощью каких реакций Вы сможете их идентифицировать?

17. Мускалур ((Z)-трикозен-9, A) – половой аттрактант самки домашней мухи. Предложите путь синтеза этого соединения из ацетилена и необходимых галогеналканов. При выборе методов построения фрагмента –CH=CH– учтите, что активна только (Z)-форма трикозена-9.

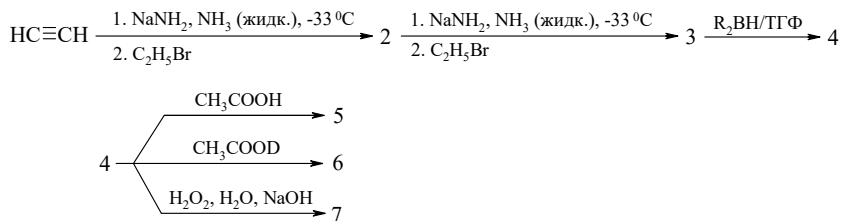


A

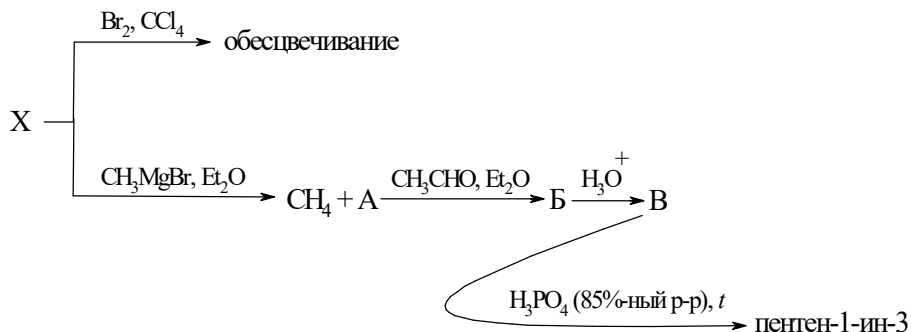
18. Предложите методы и реагенты, необходимые для превращений:



19. Нарисуйте структуры и назовите вещества 2-7:

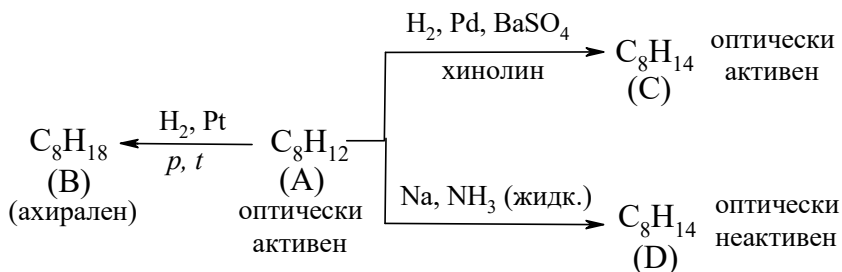


20. Расшифруйте схему:

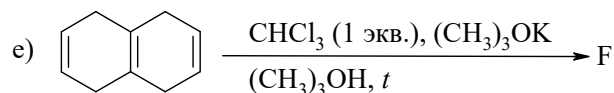
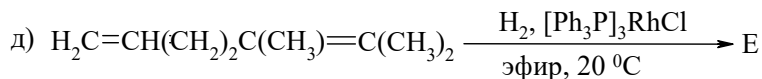
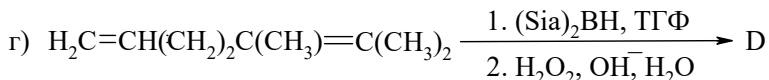
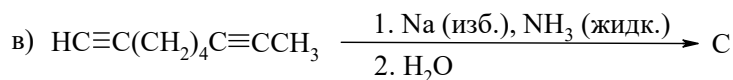
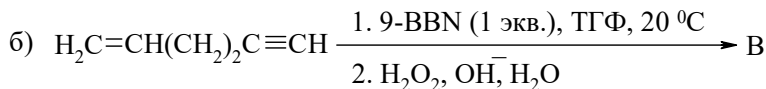
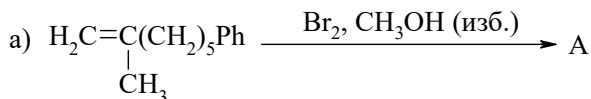


21. Из бутина-1 и пропина получите изомерные (2*Z*,4*Z*)-, (2*Z*,4*E*)-, (2*E*,4*E*)- и (2*E*,4*Z*)-гептадиены-2,4. Для (2*E*,4*E*)-гептадиена-2,4 напишите аддукт с диметилловым эфиром ацетилендикарбоновой кислоты (с учётом стереохимии).

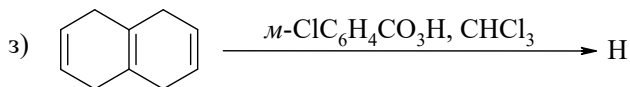
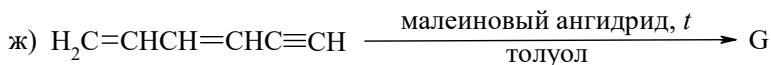
22. Расшифруйте цепочки превращений и установите строение соединений А–D (исходное соединение А – ациклическое и не содержит сопряжённые кратные связи):



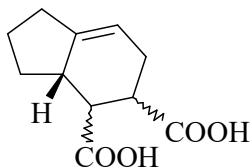
23. Во все приведённых ниже превращениях исходные соединения содержат кратные связи различной химической природы. Предскажите строение главных продуктов реакций (А–Н) и объясните:







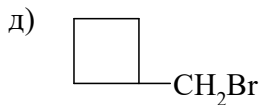
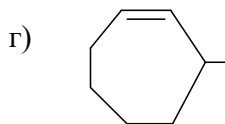
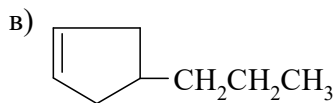
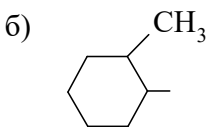
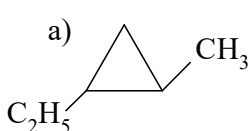
24. Исходя из циклопентанона, ацетилен, малеинового ангидрида и других необходимых реагентов получите соединение А:



### 3.7. Алициклические углеводороды

1. В чем сущность теории напряжения Байера? Каковы современные представления о причинах, обуславливающих устойчивость циклов?

2. Назовите следующие соединения и радикалы:



3. Приведите реакции, подтверждающие различную прочность циклов. Рассмотрите причины.

4. Напишите структурные формулы:

- цис*-1,2-дибромциклогексана;
- транс*-1,2-дибромциклогексана;
- цис*-1,3-дибромциклогексана.

5. Сравните понятия «конфигурация» и «конформация» и поясните их на примере следующих соединений: бутена-2 и 1,2-диметилциклогексана.

6. Какие конформации возможны для *транс*-циклогексан-1,2-дикарбоновой кислоты? Изобразите их. Какая из них является более устойчивой?

7. Дипольный момент *транс*-1,2-дибромциклогексана равен 2,1 D. Какой вывод можно сделать о конформации этого соединения?

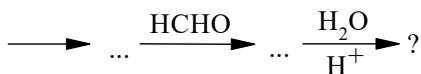
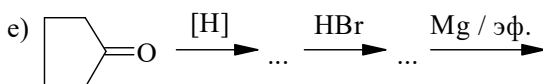
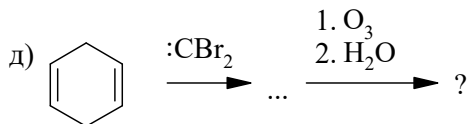
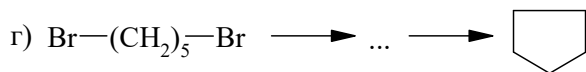
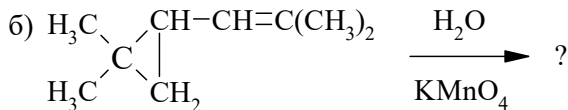
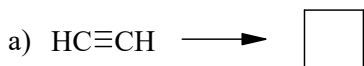
8. Получите следующие соединения:

а) 1,2-диметилциклобутан;

б) метилциклопропан;

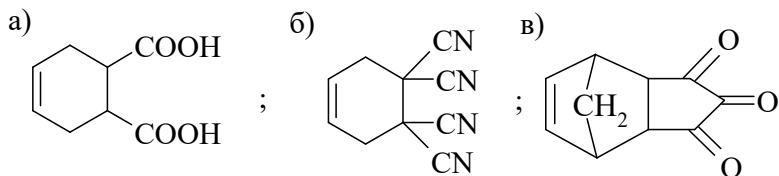
в) 1,2-диметилциклогексан (из соответствующей двухосновной кислоты).

9. Осуществите превращения:

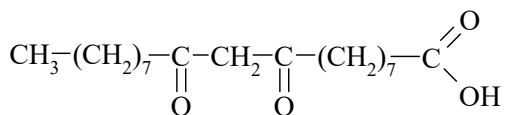


10. Предложите способ очистки циклопропана от следов пропилена. Напишите схему реакций.

11. Реакциями диенового синтеза получите следующие соединения:



12. Какое строение имеет стеркуловая кислота, входящая в состав жиров, если она обесцвечивает бромную воду, а при озонлизе образует 9,11-диоксонандекановую кислоту:



13. Циклопропан и его фторпроизводные применяются в медицинской практике для ингаляционного наркоза. Предложите схему синтеза циклопропана исходя из аллилхлорида.

14. Получите 7,7-диметилбицикло[4.1.0]гептан исходя из циклогексена и других необходимых реагентов.

15. Синтезируйте трицикло[4.1.0.0<sup>2,4</sup>]гептан исходя из циклопентана, хлороформа и других необходимых реагентов.

16. Из циклопентанона и других необходимых реагентов получите Spiro[2.4]гептан. Предложите кратчайший путь его превращения в 1,1-диметилциклопентан.

17. Исходя из 1-фенилэтанола получите фенилциклопропан, используя любые необходимые реагенты.

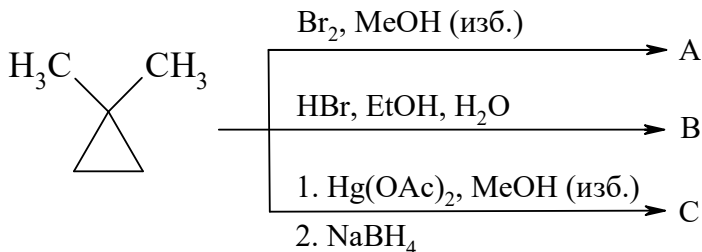
18. Предложите способ синтеза:

а) бицикло[4.1.0]гептана (норкарана) из циклогексена;

б) трицикло[3.2.1.0<sup>2,4</sup>]октана из бицикло[2.1.1]гептена-2 (норборнена).

19. Из бензола, пропанола-1, иодоформа и других необходимых реагентов получите по реакции Симмонса-Смита стереоизомерные 1-метил-2-фенилциклопропаны.

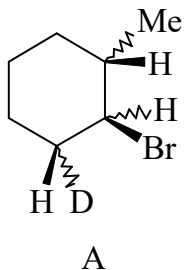
20. Напишите основные продукты реакций:



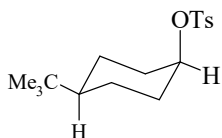
21. Какой из двух изомеров (*цис*- или *транс*-) 1-хлор-2-этилциклогексана изображён? Определите строение и соотношение алкенов А и В, образующихся в результате реакции элиминирования.



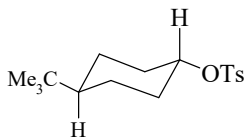
22. Соединение А подвергнуто *E2*-элиминированию под действием метилата натрия в метаноле. Каким будет результат элиминирования? Ответ подробно аргументируйте с использованием пространственных формул (конформационного анализа).



23. Известно, что *цис*-4-*трет*-бутилциклогексилтозилат подвергается алкоголизу в 4 раза быстрее, чем соответствующий *транс*-изомер. Дайте объяснение этому факту.

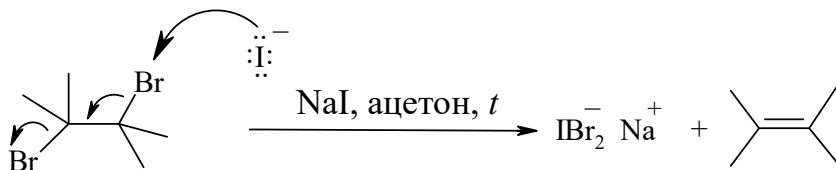


*цис*-4-*трет*-бутилциклогексилтозилат

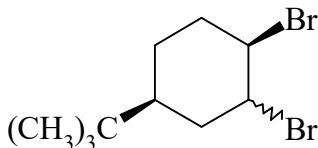


*транс*-4-*трет*-бутилциклогексилтозилат

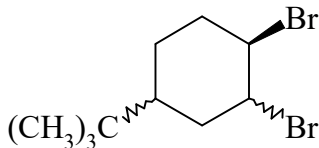
24. Иодид натрия реагирует в условиях реакции Финкельштейна с вицинальными дибромидами с образованием алкенов (*E2*-элиминирование двух атомов брома) по следующей схеме:



Какой из приведённых ниже изомерных дибромидов (А или В) подвергается *E2*-элиминированию атомов брома в условиях реакции Финкельштейна?



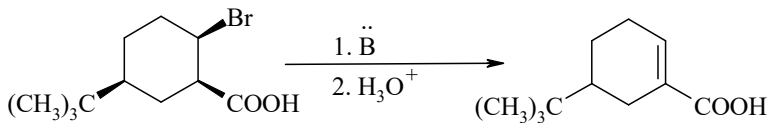
А



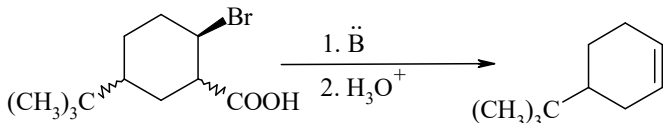
В

25. Какой из трёх возможных стереоизомеров 2-бром-1,3-диметилциклогексана не подвергается элиминированию при добавлении этилата натрия в растворе этанола? Ответ подробно мотивируйте с привлечением кресловидных проекций циклогексана.

26. Объясните результаты реакций:

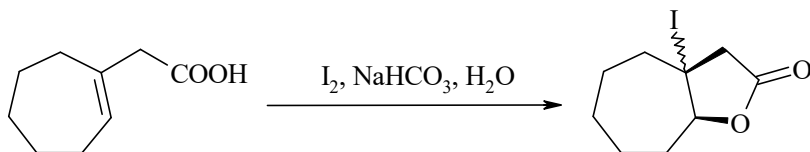


A



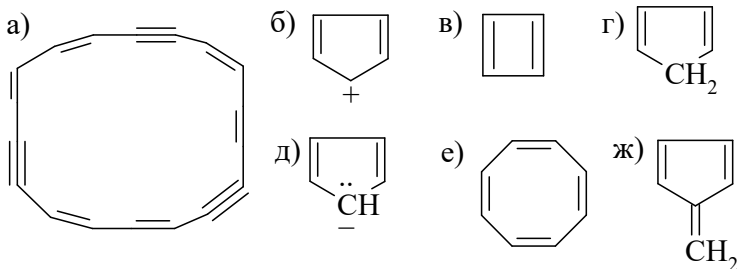
B

27. Приведите механизм реакции и стереохимию её продукта:



### 3.8. Моноядерные ароматические углеводороды

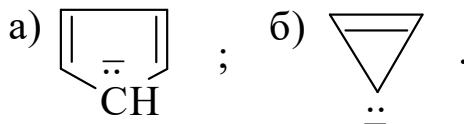
1. Дать современную интерпретацию понятия «ароматичности». Перечислите критерии ароматичности. Сформулируйте правило Хюккеля. Какие из приведенных структур являются ароматическими и антиароматическими:



2. Приведите факты, которые указывают на равноценность всех шести углерод-углеродных связей бензольного кольца, а также всех шести атомов водорода.

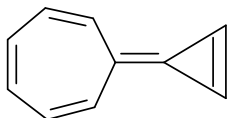
3. Почему следует ожидать, что молекулярный дипольный момент бензола будет равен 0 D?

4. Сравните термодинамическую устойчивость нижеприведённых соединений по относительной энергии молекулярных орбиталей, воспользовавшись графическим методом Фроста:

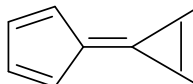


5. Назовите не менее пяти циклических структур, содержащих по 10 циклических  $\pi$ -электронов. Какие из них будут проявлять ароматические свойства, а какие нет. Обоснуйте ответ.

6. Какая из приведённых структур может проявлять ароматические свойства хотя бы в некоторой степени? Какая из этих структур должна иметь больший дипольный момент и почему?

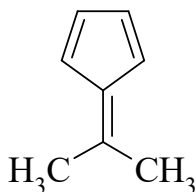


A

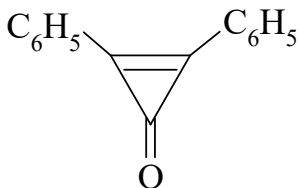


B

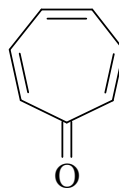
7. Объясните, почему такие соединения, как диметилфульвен (A), дифенилциклопропенон (B), и тропон (C), характеризуются более высокими дипольными моментами, чем можно было бы ожидать на основании приведённых структур:



A (1,44 D)

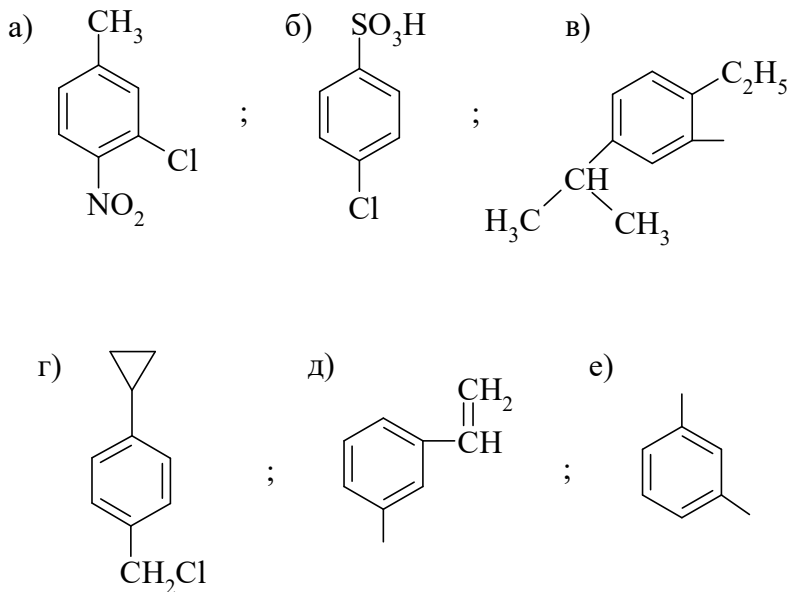


B (5,0 D)



C (4,2 D)

8. Назовите следующие соединения и радикалы:



9. В каком отношении реакция электрофильного замещения в ароматическом ряду напоминает реакцию электрофильного присоединения к непредельным субстратам? В чём их различие?

10. Используя соответствующие энергии связей, рассчитайте теплоты реакций хлора с бензолом, приводящих:

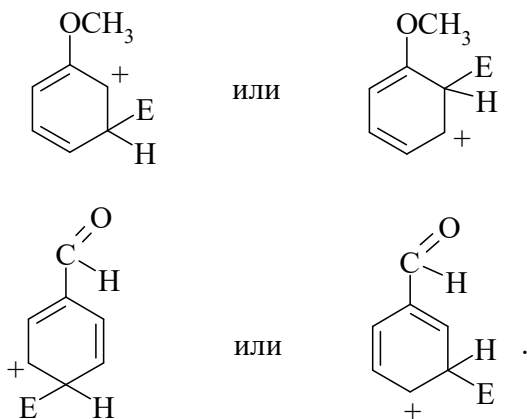
а) к хлорбензолу;

б) к 1,2-дихлорциклогексадиену-3,5.

Какая реакция энергетически выгоднее – замещение или присоединение?

11. Какой из следующих катионов, образующихся при электрофильном замещении, будет более устойчив:

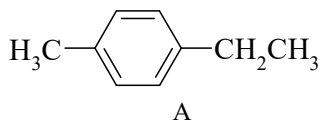




12. Какие факторы влияют на количественное соотношение *орто*- и *пара*-изомеров при электрофильном замещении в бензольном ядре? Приведите примеры.

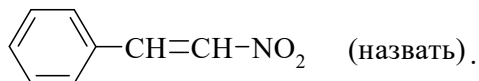
13. Напишите механизм алкилирования бензола изопропиловым спиртом в присутствии  $\text{BF}_3$  как катализатора.

14. Предложите путь синтеза соединения А, исходя из бензола:

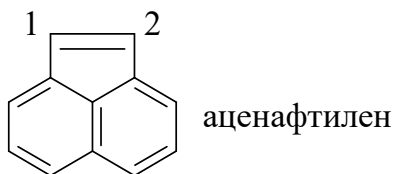


15. Представьте энергетическую диаграмму для нитрования фенилтриметиламмония в *мета*- и *пара*-положения.

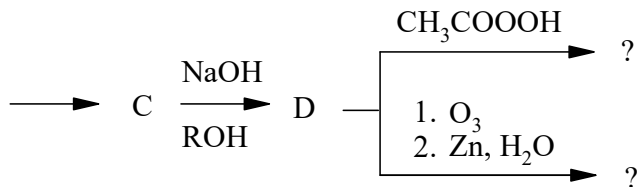
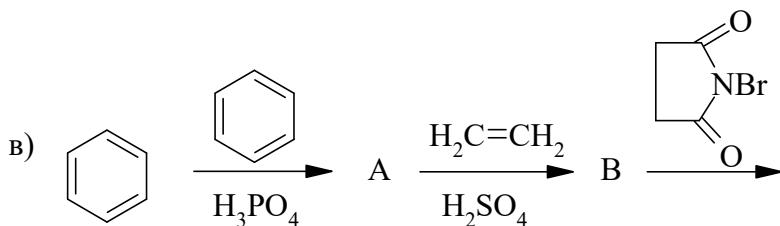
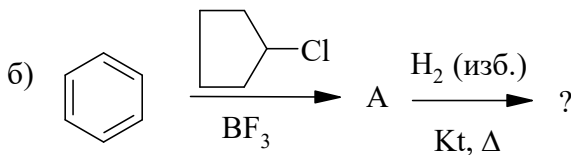
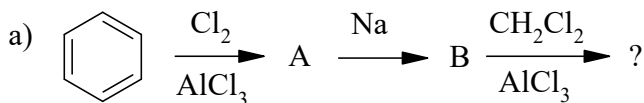
16. Сравнив резонансные структуры для случая *пара*-замещения с соответствующими структурами для *мета*-замещения при реакции нитрования, объясните, какой преимущественно продукт образуется при нитровании соединения:



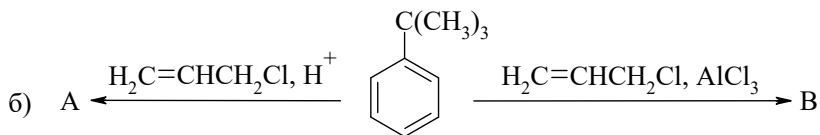
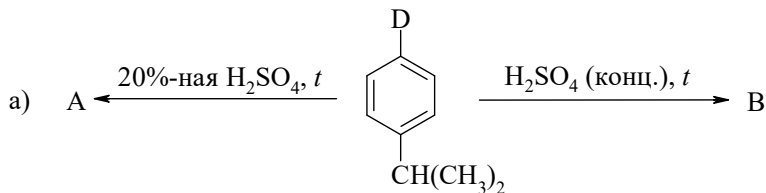
17. Каким образом можно качественно предсказать (и доказать) характер 1,2-связи в аценафтилене?



18. Осуществите превращения:



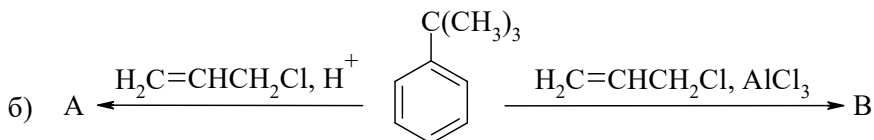
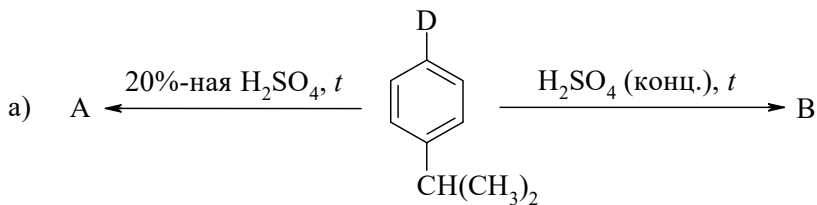
19. Определите положение, по которому преимущественно будет протекать электрофильное замещение у следующих соединений:



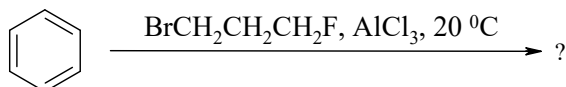
20. Определите строение соединения  $C_8H_8$ , которое обесцвечивает бромную воду, легко полимеризуется, а при окислении даёт бензойную кислоту.

21. Установите строение ароматического углеводорода  $C_9H_{12}$ , при обработке которого бромом в уксусной кислоте образуется единственное бромпроизводное.

22. Расшифруйте схемы превращений:



23. Предскажите результат реакции:



24. Исходя из бензола с использованием подходящих реагентов получите:

- а) *мета*-бромнитробензол;      д) этилфенилкетон;  
б) 1-фенилпропанол-1;      е) *n*-пропилбензол;  
в) 1-бром-2-фенилэтан;      ж) оксид 1,1-дифенилэтилена.  
г) метилбензилкетон;

25. Исходя из толуола получите:

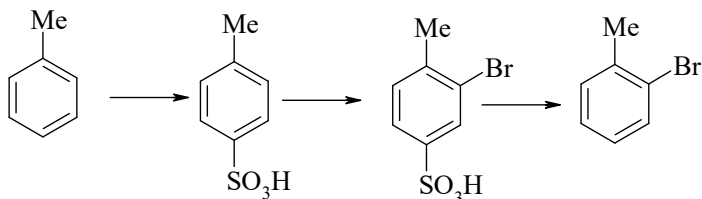
- а) 4-(*n*-толил)бутанол-1;  
б) *n*-толуиловый альдегид;  
в) 4-дейтеротолуол.

26. Хлорангидриды карбоновых кислот 1–3 не ацилируют бензол и некоторые другие арены в присутствии  $\text{AlCl}_3$ . Установлено, что эти соединения разлагаются при смешении с  $\text{AlCl}_3$ , выделяя газообразное вещество. Выскажите соображения о том, какой газ образуется в таких условиях, каков механизм его образования, каковы причины такого поведения хлорангидридов 1–3:

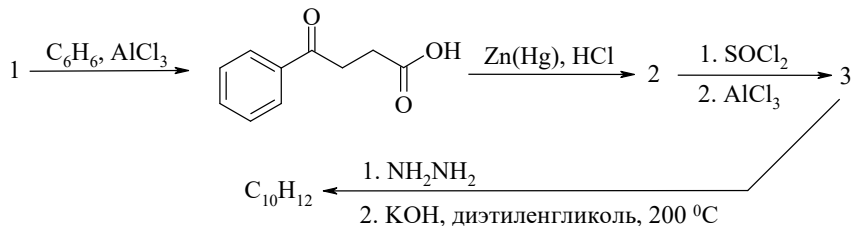


Предложите препаративный метод получения соответствующих ацильных производных бензола.

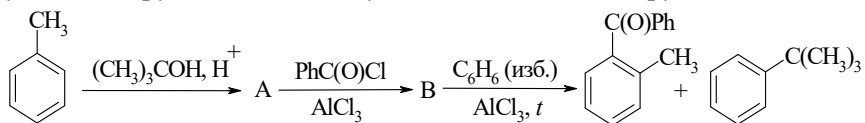
27. Предложите реагенты и условия осуществления превращений:



28. Напишите структуры соединений 1–4:

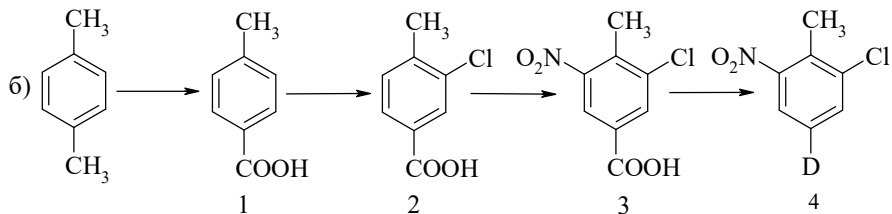
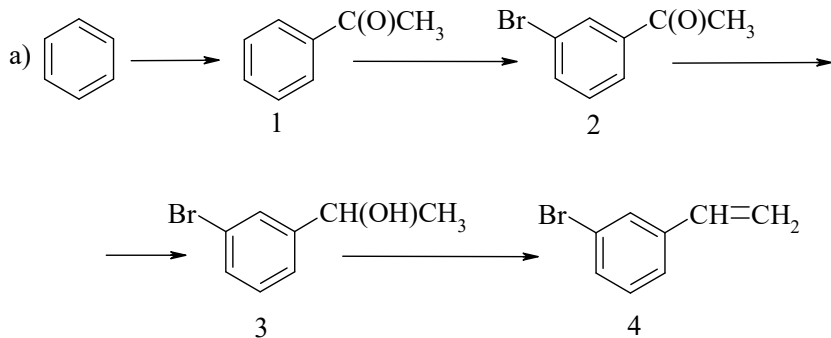


29. Ниже приведён пример возможного использования *трет*-бутильной группы в качестве удаляемой защитной группы:



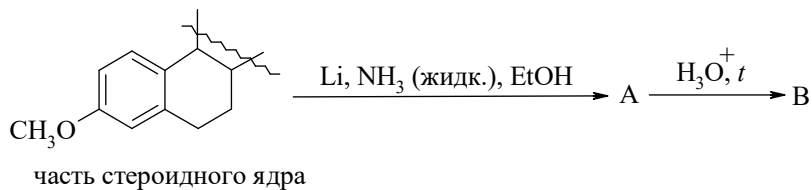
Какое строение имеют соединения А и В? Предложите механизмы всех стадий. Каков главный недостаток *трет*-бутильной защитной группы в условиях проведения реакций электрофильного замещения?

30. Предложите реагенты и условия проведения превращений:



31. Объясните, почему хлорирование 2,6-диметилацетанилида протекает в 15 раз медленнее, чем хлорирование в аналогичных условиях ацетанилида, и приводит преимущественно к 2,6-диметил-3-хлорацетанилиду?

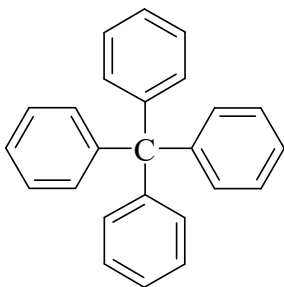
32. Реакция Бёрча-Хюккеля используется в синтезе стероидов, содержащих кетонную группу. Расшифруйте схему превращений:



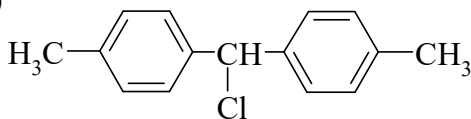
### 3.9. Многоядерные ароматические углеводороды

1. Назовите следующие соединения и радикалы:

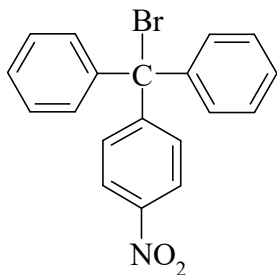
а)



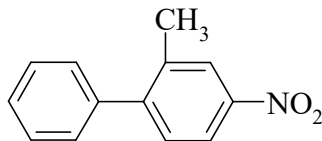
б)

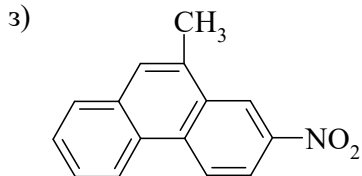
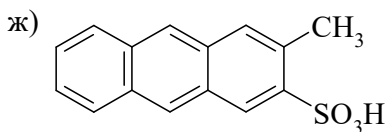
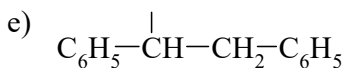
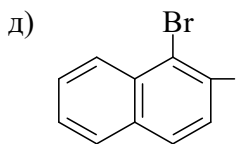


в)

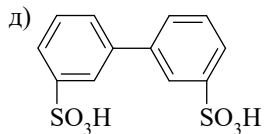
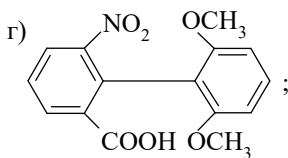
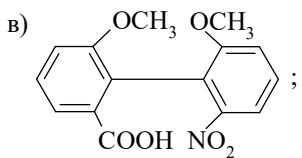
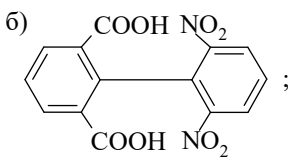
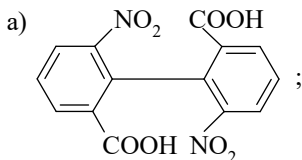


г)

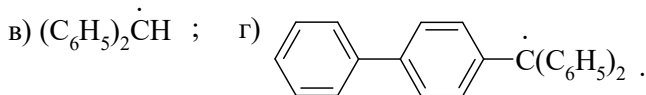
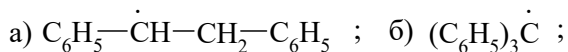




2. Какие особенности строения производных дифенила связаны с появлением у них оптической изомерии (атропоизомерии)? Из приведённых соединений выделите те, которые могут существовать в виде энантиомеров:

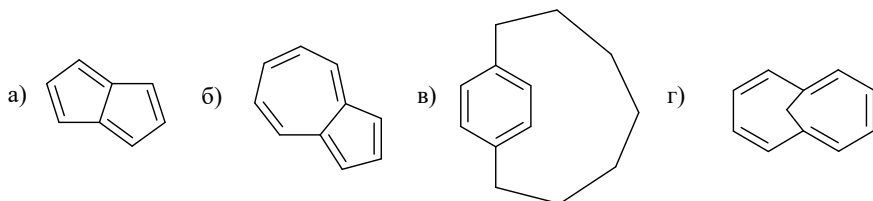


3. Расположите следующие свободные радикалы в ряд по возрастанию их устойчивости:

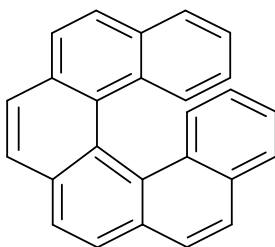


Дайте объяснения.

4. Предскажите, будут ли следующие структуры обладать ароматическим характером:

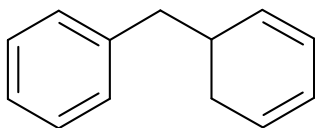


5. Известно, что бензольный цикл является плоским. Тем не менее, молекула гелицена, в которой шесть бензольных колец аннелированы угловарно, обладает хиральностью и в то же время ведёт себя как ароматическое соединение. Объясните возникновение хиральности у гелицена.

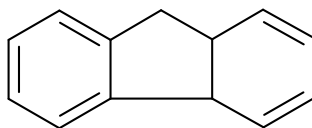


6. Сравните ароматический характер нафталина и бензола. Объясните различную способность нафталина и бензола к реакциям присоединения.

7. Объясните большое различие в кислотности двух соединений:



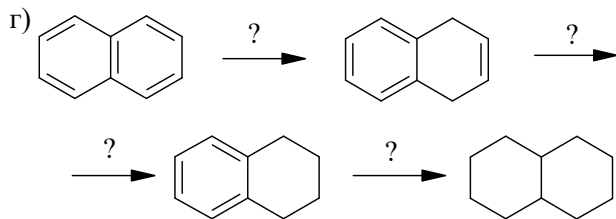
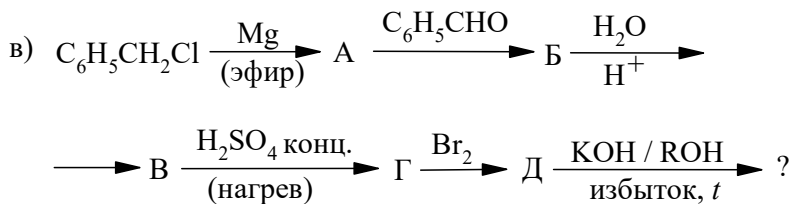
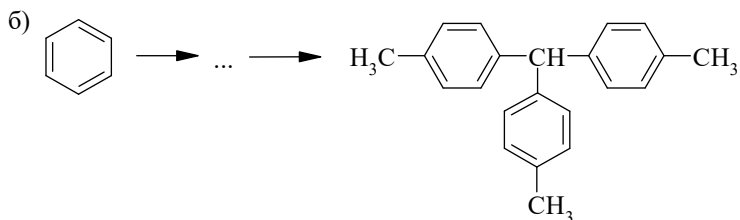
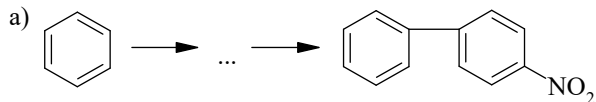
$pK_a = 33$



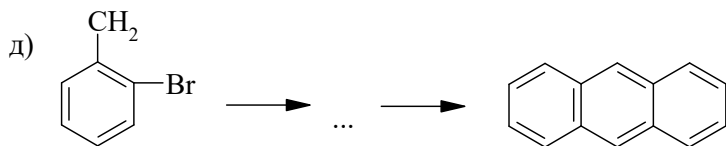
$pK_a = 23$

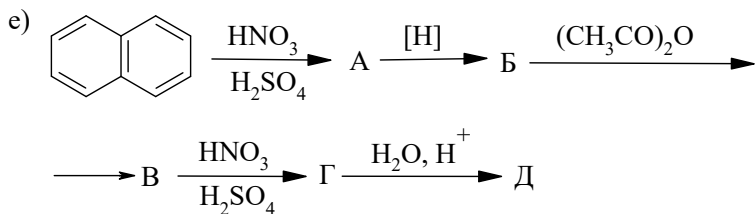


8. Осуществите превращения:



Какая из этих стадий протекает наиболее трудно и почему?

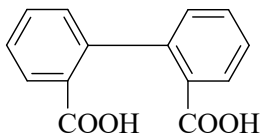




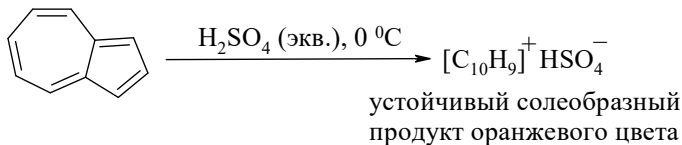
8. Сравните ненасыщенный характер антрацена и фенантрена. Какое из этих соединений будет вступать в реакцию с малеиновым ангидридом?

9. Какое строение имеет углеводород  $C_{14}H_{14}$ , при окислении которого хромовой смесью получается только бензойная кислота?

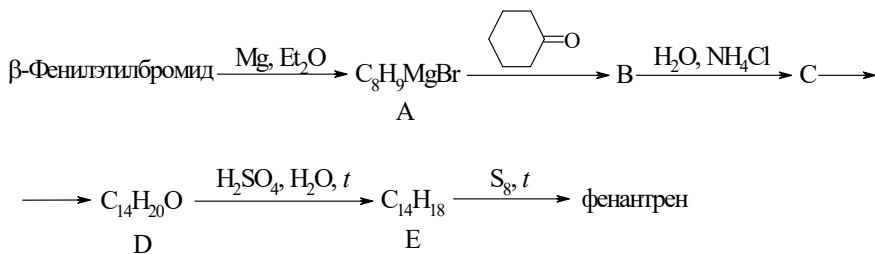
10. Напишите структурную формулу углеводорода состава  $C_{14}H_{10}$ , образующего при окислении дифеновую кислоту:



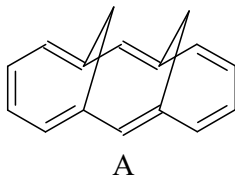
11. Объясните, почему ароматические соединения нафталин и azulен по-разному взаимодействуют с серной кислотой?



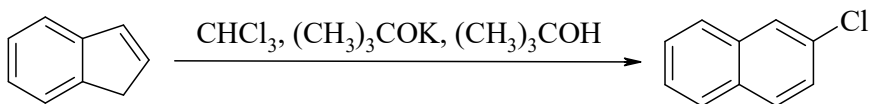
12. Напишите структурные формулы всех промежуточных продуктов в приведённом ниже синтезе фенантрена (синтез Богерта-Кука). Получите исходный  $\beta$ -фенилэтилбромид исходя из бензола:



13. Осуществите синтез замещённого ароматического [14]-аннулена А исходя из антрацена, хлороформа и других необходимых реагентов:

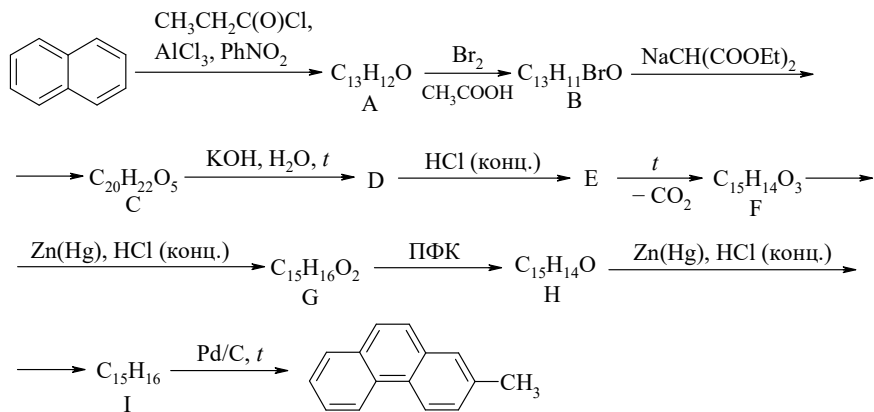


14. Предложите механизм реакции:



15. Из нафталина, янтарного ангидрида и неорганических реагентов получите фенантрэн. Предложите схему его превращения в дифеновую (2,2'-бифенилдикарбоновую) кислоту.

16\*. Напишите структурные формулы всех промежуточных продуктов в синтезе 2-метилфенантрена:



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Реутов, О.А. Органическая химия / О.А. Реутов, А.Л. Курц, К.П. Бутин. Т. 1-4. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2012.
2. Шабаров, Ю.С. Органическая химия / Ю.С. Шабаров. – М.: Лань, 2011.
3. Органическая химия / под ред. Н.А. Тюкавкиной. Кн. 1. – М.: Дрофа, 2003.
4. Органическая химия / под ред. Н.А. Тюкавкиной. Кн. 2. – М.: Дрофа, 2008.
5. Дерябина, Г.И. Введение в органическую химию. Часть I. Химическая связь и взаимное влияние атомов в органических соединениях: метод. указания / Г.И. Дерябина, Г.Ф. Названова, А.В. Соловов. – Самара: Изд-во «Самарский университет», 1997.
6. Терней, А. Современная органическая химия / А. Терней пер. с англ.; под ред. Н.Н. Суворова. Т. 1,2. – М.: Мир, 1981.
7. Гауптман, З. Органическая химия / З. Гауптман, Ю. Грефе, Х. Ремане. – М.: Химия, 1979.
8. Органическая химия. Задачи по общему курсу с решениями / М.В. Ливанцов, Г.С. Зайцева, Л.И. Ливанцова [и др.]. Ч. 1,2. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2015.
9. Резников В.А. Сборник задач и упражнений по органической химии. – СПб.: Лань, 2014.
10. Сборник задач по органической химии с решениями / Т.А. Сарычева, Л.В. Тимошенко, В.Д. Филимонов [и др.] – Ч. 1-3. – Томск, 2016.
11. Задачи по органической химии с решениями / А.Л. Курц, М.В. Ливанцов, А.В. Чепраков [и др.]. – 4-е изд. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2014.

12. Сборник задач по органической химии / В.Я. Денисов, Д.Л. Мурышкин, Т.Б. Ткаченко [и др.]. – СПб.: Лань, 2014.
13. Задачи и упражнения по органической химии. – СПб.: Химиздат, 2009.
14. Сборник задач по органической химии / Под ред. А.Е. Агрономава. – М.: Изд-во МГУ, 2000.
15. Руководство к лабораторным занятиям по органической химии / Под ред. Н.А. Тюкавкиной. М.: Дрофа, 2003.
16. Названова Г.Ф. Вопросы и задачи по органической химии для студентов-химиков / Г.Ф. Названова. Ч. 1,2. – Самара: Изд-во «Самарский университет», 1997-1998.
17. Веселовская, Т.К. Вопросы и задачи по органической химии / Т.К. Веселовская, И.В. Мачинская, Н.М. Пржиялговская. – М.: Высшая школа, 1988.
18. Вопросы и задачи по органической химии / Под ред. Н.Н. Суворова. – М.: Высшая школа, 1988.
19. Альбицкая, В.М. Задачи и упражнения по органической химии / В.М. Альбицкая, В.И. Серкова. – М.: Высшая школа, 1983.
20. Кост, А.Н. Упражнения и задачи по органической химии/ А.Н. Кост, Р.С. Сагитуллин, А.П. Терентьев. – М.: Высшая школа, 1974.
21. Гото Т. Современная органическая химия в вопросах и ответах / Т. Гото, И. Хирата, Г. Стоут; пер. с англ. Н. С. Зефирова. – М.: Мир, 1971.
22. Задачи и упражнения по органической химии. – М.: Изд-во МГУ, 1971.
23. Барле, Р. Пособие для изучающих органическую химию / Р. Барле, Ж.-Л. Пьер; пер. с фр. Н.Д. Антонова, Ю.А. Устынюк. – М.: Мир, 1971.

Учебное издание

*Данилин Андрей Александрович,  
Нечаева Ольга Николаевна*

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ. УГЛЕВОДОРОДЫ.  
ОТ ТЕОРИИ К ПРАКТИКЕ**

*Учебное пособие*

Редактор И.И. Спиридонова  
Компьютерная верстка И.И. Спиридоновой

Подписано в печать 13.06.2019. Формат 60 × 84 1/16.

Бумага офсетная. Печ. л. 10,0.

Тираж 25 экз. Заказ . Арт. – 16(Р1У)/2019.

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САМАРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ АКАДЕМИКА С.П. КОРОЛЕВА»  
(САМАРСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)  
443086, САМАРА, МОСКОВСКОЕ ШОССЕ, 34.

---

Изд-во Самарского университета.  
443086, Самара, Московское шоссе, 34.

