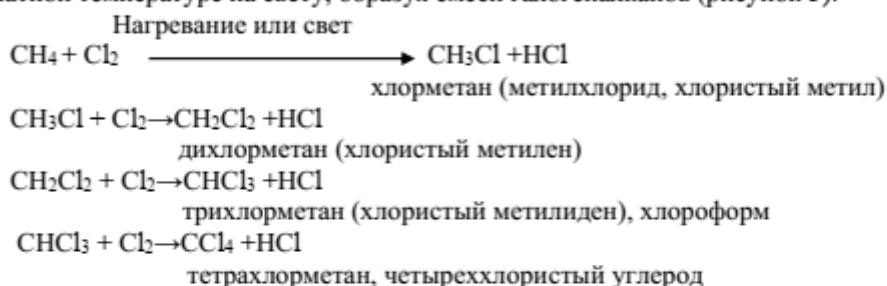


Химические свойства алканов

Характерными реакциями алканов являются реакции радикального замещения (S_R), протекающие по цепному механизму. На каждой стадии развития цепи образуется продукт реакции и свободный радикал, который атакует новые молекулы реагентов и таким образом реакция продолжается. Такого типа процессы носят название цепных реакций. Цепные реакции завершаются на стадии обрыва цепи, когда свободные радикалы выбывают из процесса, реагируя один с другим.

Аналогичные реакции происходят при взаимодействии метана с фтором или бромом, причем реакционная способность галогенов изменяется в ряду: $F_2 > Cl_2 > Br_2$. Реакция со фтором идет со взрывом даже в темноте при комнатной температуре и обычно для ее проведения требуются разбавление реакционной среды инертным газом и низкие температуры. Бром реагирует примерно также, что и хлор, но менее энергично. Радикальная атака направляется на электронную пару атомов водорода, присоединенных к атому углерода, богатому электронами.

Алканы реагируют с галогенами (кроме йода) или в темноте при 250 °С, или при комнатной температуре на свету, образуя смеси галогеналканов (рисунок 3):



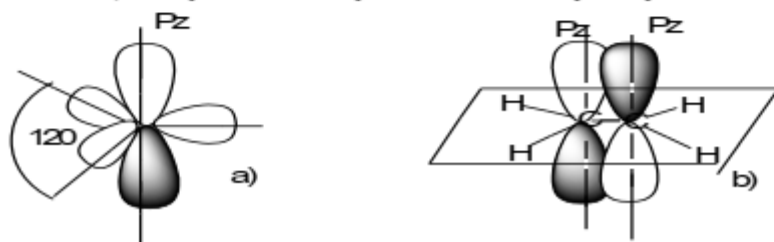
Аналогично протекают реакции сульфохлорирования, нитрования, сульфирования, крекинга

Лекция 3. Этиленовые углеводороды (алкены, олефины)

Природа двойной связи

Этиленовые углеводороды образуют гомологический ряд с общей формулой C_2H_{2n} , содержат в углеводородной цепи одну двойную связь, которая является главным структурным элементом, определяющим реакционную способность алкенов, и состоит из σ - и π -связей (углеродные атомы при двойной связи sp^2 гибридизованы (раздел 1)). В гибридизации участвуют одна s -орбиталь и две p -орбитали углерода с образованием трех идентичных sp^2 -гибридных орбиталей, одинаковых по форме и энергии, в пространстве занимающие равноудаленные положения, что возможно при их плоскостном расположении под углом 120° друг относительно друга (плоскостная гибридизация) (рисунок 1). Углеродный атом является тригональным и находится во II валентном состоянии. Четвертая, не участвующая в гибридизации p_z орбиталь атома углерода, располагается перпендикулярно к плоскости трех гибридных орбиталей и участвует в образовании π -связи.

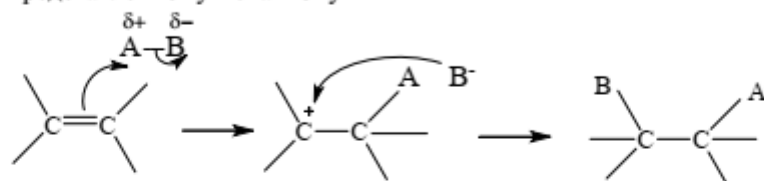
а) Изображение электронной оболочки sp^2 -гибризованного атома углерода; б)



Схематическое изображение строения молекулы этилена

Атомы углерода в этиленовых углеводородах оказываются связанными посредством 3 σ -связей и 1 π -связи. Такое сочетание σ - и π -связей называется двойной связью. π -связь менее прочна, чем σ -связь, так как p_z -электронные орбитали с параллельными осями, участвующие в образовании π -связи, перекрываются значительно меньше из-за их бокового перекрывания по сравнению с σ -связями, при образовании которых перекрывание электронных орбиталей происходит по линии, связывающей их центры.

Так как π -связь менее прочна, чем σ -связь, то она может легко разрываться при обычных условиях с присоединением по месту разрыва двойной связи двух атомов или групп атомов. Скорость и направление такого присоединения определяются как характером присоединяющейся молекулы, так и характером заместителей у двойной связи. Такие реакции обычно происходят путем атаки электрофильной молекулы на электроны π -связей и поэтому известны под названием реакций электрофильного присоединения (A_E), которые протекают по представленному механизму:

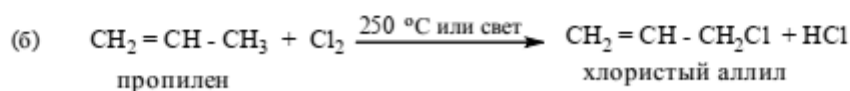


Механизм реакций электрофильного присоединения к алкенам



Однако в алкенах, как и в алканах, могут протекать реакции замещения галогенами в условиях, способствующих свободнорадикальным реакциям. Наиболее легко замещается тот атом водорода, который связан с атомом углерода, соседним с кратной связью (т.е. в аллильном положении алкенов), и эти атомы водорода можно заместить селективно.

Хлорирование пропилена в условиях радикального замещения приводит к образованию хлористого аллила, используемого для получения в промышленном масштабе трехатомного спирта – глицерина



Электрофильное присоединение к двойной углерод-углеродной связи протекает через стадию образования наиболее устойчивого карбониевого иона.

Ряд стабильности карбониевых ионов уменьшается в следующем ряду: третичные > вторичные > первичные > метильный, т.е. $R_3C^+ > R_2CH^+ > RCH_2^+ > CH_3^+$.

Присоединение HBr к алкенам можно также проводить по свободнорадикальному способу, добавляя пероксид в качестве катализатора (*перекисный эффект Хараша*). При этом ориентация присоединения будет обратной вышеприведенной, поскольку в присутствии пероксида механизм реакции будет иным и присоединение будет происходить по радикальному механизму (A_R)

Лекция 4. Теоретические основы химии диеновых углеводородов (алкадиены), открытые сопряженные системы и их термодинамическая устойчивость (стабильность), особенности их химических свойств.

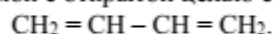
Диеновые углеводороды представляют собой углеводородные цепи, содержащие две двойные углерод-углеродные связи, и поэтому имеют такие же свойства, что и алкены. Сходство алкадиенов с алкинами в том, что они, как и алкины, способны присоединять до двух молекул реагента и имеют одинаковую общую формулу $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$.

Алкадиены по взаимному расположению в них двойных связей делятся на: 1) кумулированные, в которых две двойные связи находятся у одного углеродного атома (аллен и его гомологи);

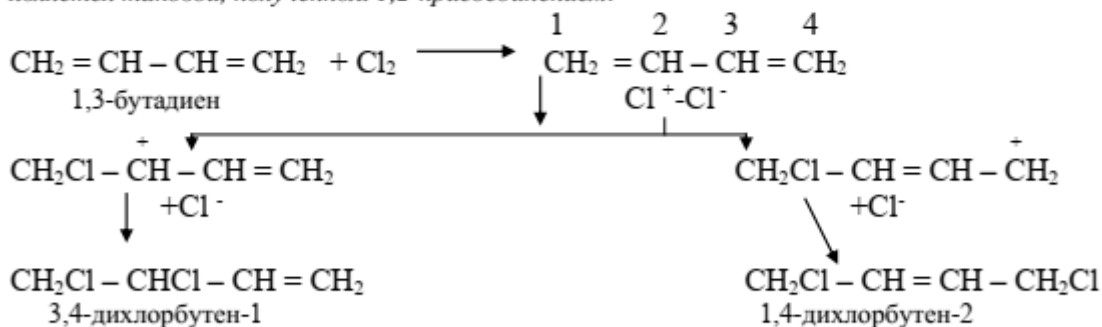
2) сопряженные, где две двойные связи разделены одной одинарной связью, например 1,3-бутадиен и его гомологи;

3) изолированные, в которых две двойные связи разделены двумя и более одинарными связями, например $\text{C}=\text{C}-(\text{CH}_2)_n-\text{C}=\text{C}$, где n – целые числа, равные 2, 3 и т. д.

Простейшей алифатической системой с открытой цепью сопряжения является 1,3-бутадиен:



Сопряженные диеновые углеводороды из-за особенностей электронного строения являются интересными в химическом отношении и имеют наибольшее практическое значение. Они реагируют с теми же типами реагентов, т.е. с электрофилами, что и алкены. Однако в случае сопряженных диенов реагент может присоединяться не только к двум соседним углеродным атомам (1,2-присоединение), но также и к двум концам сопряженной системы (1,4-присоединение), последнее предпочтительно, *поэтому главный продукт реакции образуется путем 1,4-присоединения, а второстепенным продуктом является таковой, полученный 1,2-присоединением.*



Аналогично протекают реакции гидрогалогенирования, гидрирования, гидратации и полимеризации 1,3-бутадиена.

Реакция Дильса-Альдера

Сопряженным диенам свойственна также реакция Дильса-Альдера, в которую простые алкены не вступают. Это реакция между диеном и *диенофилом*, последний является обычно алкеном или алкином, несущим одну или более электроноакцепторные группы. В реакции диенового синтеза диен реагирует с диенофилом также в положение 1,4.

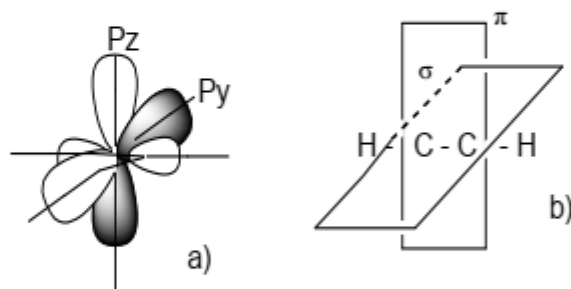


С помощью реакции Дильса-Альдера осуществляется переход от углеводородов алифатического ряда к шестичленным циклическим углеводородам. Эта реакция является примером большого класса согласованных (одностадийных) реакций, которые иногда называют перциклическими. Ее механизм включает в себя перераспределение шести электронов в шестичленном циклическом переходном состоянии, отсюда термин *перциклическая реакция*.

Лекция 5. Теоретические основы химии ацетиленовых углеводородов. Строение алкинов и особенности их химических свойств

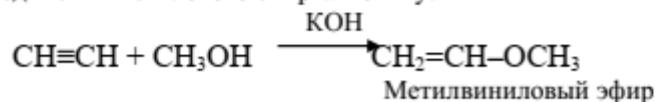
Ацетилен и его гомологи имеют общую формулу C_nH_{2n-2} , углероды, стоящие при тройной связи, sp -гибридизованы. При sp -гибридизации смешивается одна s -орбиталь и одна p -орбиталь, в результате чего образуются 2 sp -гибридные орбитали, расположенные под углом 180° друг относительно друга (линейная гибридизация). Не участвующие в гибридизации p_y и p_z орбитали атома углерода находятся в двух взаимноперпендикулярных областях друг к другу и к sp -гибридным орбиталиям. sp -гибридизованный углеродный атом является дигональным и находится в III валентном состоянии (а,б).

Рассмотрение химических свойств ацетиленовых углеводородов, исходя из их



Особенности в химических свойствах алкинов

Реакции нуклеофильного присоединения к тройной связи алкинов таких типичных нуклеофильных реагентов как амины, спирты, кислоты осуществляются под влиянием основных катализаторов. Поскольку нуклеофильное присоединение не типично для этина, то, естественно, что для проведения этих реакций обычно требуются очень жесткие условия: температура около $150^\circ C$ и давление до 20 атм. На рисунке б приведен пример присоединения метилового спирта к этину.



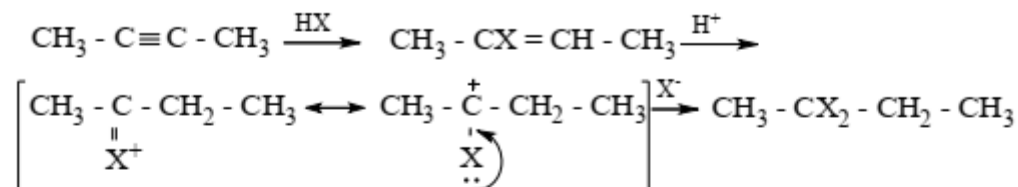
Вторая существенная особенность химии алкинов состоит в том, что первоначальное присоединение к тройной связи, т.е. реакция с одним эквивалентом реагента дает алкен, а это означает, что если аддуктом является вещество типа АБ, а не типа АА, то рассмотренные переходы от алкина к насыщенному соединению должны учитывать структуру промежуточного алкена.

Реакции алкинов с галогенами, галогенидами водорода и водой. Алкины реагируют с

галогенами (X) аналогично алкенам, но медленнее:



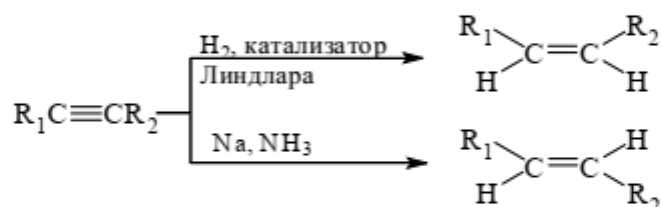
Галогениды водорода присоединяются к алкинам постадийным способом, образуя вначале галогеналкены, а затем дигалогеналканы.



Присоединение элементов воды, например к ацетилену, можно провести, используя серную кислоту и катализатор сульфат ртути (II) $HgSO_4$.

Гидрирование алкинов. Алкины подобно алкенам реагируют в присутствии тонко измельченных металлических катализаторов (Pt, Pd или Ni) с образованием алканов.

Реакцию гидрирования можно остановить на стадии алкена при использовании частично отравленного (менее активного) Pd-катализатора, называемого катализатором Линдлара. При этом получается цис-изомер алкена, при восстановлении же алкинов их обработкой натрием в жидком аммиаке образуются транс-алкены:



Гидрирование алкинов

Лекция 6. Теоретические основы химии циклоалканов и циклоалкенов. Особенности их строения, химические свойства и применение в фармации

Атомы углерода, содержащиеся в насыщенных циклических углеводородах или циклоалканах, и их производных находятся только в sp^3 -гибридизации.



В циклоалкенах только углероды, стоящие при двойной связи, находятся в sp^2 -гибридизации,

например в циклогексене, а остальные углеродные атомы циклов находятся в sp^3 -гибридизации. По физическим свойствам циклоалканы мало отличаются от линейных алканов, имеющих тоже число атомов углерода в молекулах. В частности, малые циклоалканы — циклопропан и циклобутан — бесцветные газы, не имеющие запаха, а циклопентан и циклогексан — бесцветные жидкости с т.кип. 50,5 и 80 °С соответственно.

Угловое напряжение в циклоалканах и его влияние на их реакционную способность.

Циклоалканы, как и алканы, образованы атомами углерода, находящимися в одном и том же состоянии sp^3 -гибридизации. Однако циклоалканы имеют ряд структурных особенностей, связанных с размерами цикла и возникновением в соответствии с этим угловым напряжением молекулы. Угловое напряжение (напряжение Байера) представляет собой увеличение энергии молекулы, вызванное отклонением угла между связями от величины нормального тетраэдрического угла ($109^{\circ}28'$). Часто угловое напряжение Байера оценивают через валентное отклонение (d), приходящееся на одну связь (сторона угла). Наибольшее угловое напряжение Байера наблюдается в молекуле циклопропана (цикл плоский, равносторонний треугольник), равное $24^{\circ}44'$

$$d = \frac{(109^{\circ}28' - 60^{\circ})}{2} = 24^{\circ}44'$$

Угловое напряжение Байера для циклобутана, вычисленное таким же путем, составляет $9^{\circ}44'$. Для циклопентана, имеющего пять конформеров, угловое напряжение равно $0^{\circ}44'$. Для циклогексана общая энергия напряжения отсутствует в силу его пространственного строения и способности принимать конформации в виде «кресла» и «ванны», причем его конформация в виде «кресла» с экваториально расположенными атомами водорода является более стабильной.

Исходя из вышесказанного, циклопропан отличается высокой реакционной способностью и поэтому многие его реакции сопровождаются раскрытием цикла при воздействии электрофильных агентов. Циклобутан в меньшей степени склонен к реакциям с раскрытием цикла. Средние циклоалканы по своей реакционной способности близки к соответствующим алканам и показывают в основном реакции радикального замещения.

Реакции циклоалканов с водородом, минеральными кислотами и галогенами:

1) *Реакции с водородом.* Эта реакция, равно как и другие реакции с электрофильными реагентами, протекает по-разному для различных циклов. Так, циклопропан и циклобутан реагируют с раскрытием цикла, но циклопропан более реакционноспособен и реакция с ним идет при более низкой температуре по сравнению с циклобутаном. В этих условиях циклоалканы, имеющие пять и более атомов углерода, с водородом не реагируют.

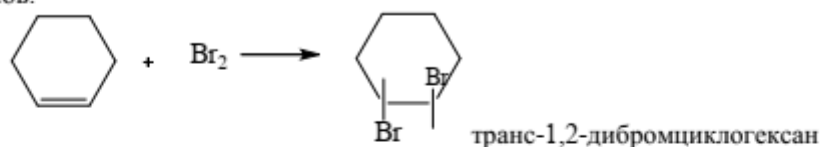
2) *Реакции с минеральными кислотами.* С сильными минеральными кислотами взаимодействует только циклопропан с раскрытием цикла, а средние циклоалканы во взаимодействие не вступают (рисунок 3).

3) *Реакции с галогенами*

Циклопропан реагирует с хлором или бромом при нагревании с раскрытием цикла и получением в качестве основного продукта 1,3-дихлорпропан или 1,3-дибромпропан соответственно. Хлорирование циклопропана под действием УФ-света при низкой температуре дает наряду с 1,3-дихлорпропаном значительное количество хлорциклопропана. Образование хлорциклопропана идет по тому же радикально-цепному механизму, что и хлорирование алканов. Циклобутан, как и другие средние циклоалканы, в реакции фотохимического хлорирования образует преимущественно хлорциклобутан. Аналогично реагируют и средние циклоалканы. Монохлорирование циклогексана протекает легко с выходом 90 % при применении в качестве хлорирующего агента хлористого сульфурила и в присутствии пероксида бензоила, являющегося инициатором радикальных реакций.

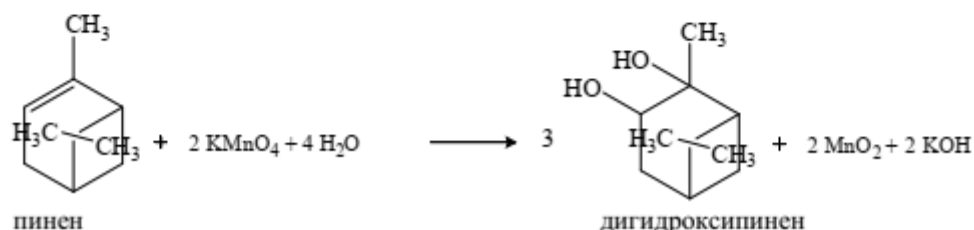
Взаимодействие циклогексена с бромом. По механизму электрофильного присоединения в

реакцию с бромом вступает циклогексен с получением транс-1,2-дибромциклогексана. Такое протекание реакции характерно как для алкенов с открытой цепочкой, так и для циклоалкенов.



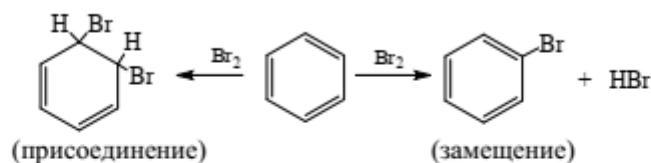
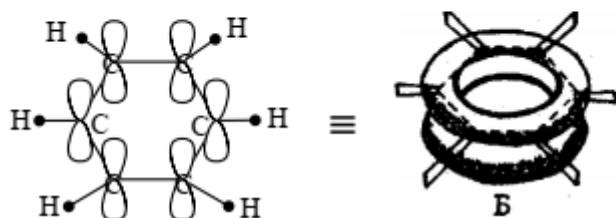
В результате бромирования циклогексена образуется транс-1,2-дибромциклогексан, который существует в конформации кресла с экваториальным расположением заместителей

Реакция взаимодействия входящего в состав скипидара бициклического монотерпена пинена с разбавленным щелочным раствором перманганата калия используется как тест на наличие в нем двойной связи. При этом, как и в случае алкенов, реакция окисления протекает по двойной связи циклогексена, входящего в состав пинена, с получением диолов



Лекция 7: Ароматические углеводороды (арены). Закрытые сопряженные системы и их устойчивость. Строение бензола, нафталина, антрацена и фенантрена

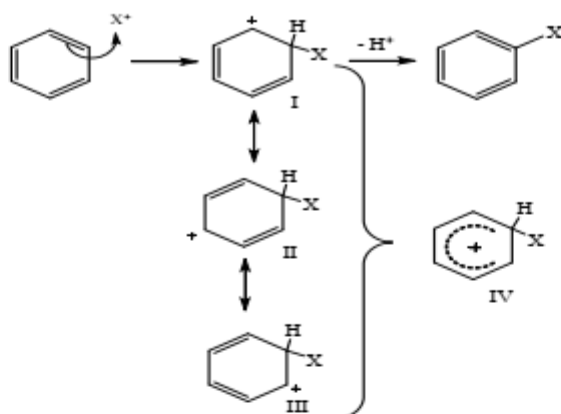
Простейшим представителем класса ароматических углеводородов (аренов) является бензол, имеющий молекулярную формулу C₆H₆.



Сравнение реакций присоединения и замещения

Процесс электрофильного замещения в бензоле (галогенирование, нитрование, сульфирование, алкилирование, ацилирование) включает атаку электрофилом и

высвобождение протона. Однако это не одновременный процесс, он происходит через стадию образования промежуточного карбониевого иона или σ -комплекса, который представляет собой резонансный гибрид структур I, II и III.

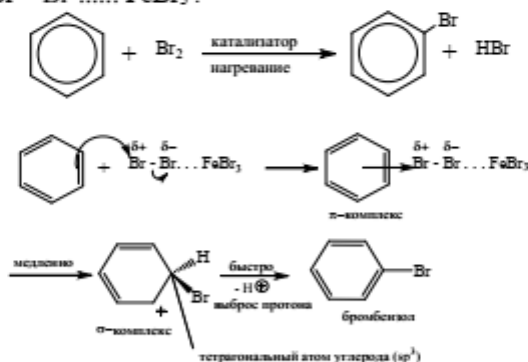


Замещение в бензоле и резонансные структуры σ -комплекса

Строение этого интермедиата, вероятно, лучше представить формулой IV, но часто удобно рисовать только одну каноническую форму. В σ -комплексе четыре π -электрона в делокализованном состоянии распределены между пятью углеродными атомами, чем обусловлен его общий положительный заряд. При потере протона образуются стабильные замещенные ароматические соединения.

Галогенирование бензола. Бензол взаимодействует с бромом по механизму электрофильного замещения (S_E).

Реакция протекает только в присутствии катализаторов, чаще всего кислот Льюиса ($FeBr_3$, $AlCl_3$), роль которых состоит в поляризации, например, молекулы брома с образованием диполя: $Br-Br \dots FeBr_3$.



Механизм бромирования бензола

Вначале образуется π -комплекс, который не является химическим соединением и в котором электрофил одновременно взаимодействует со всем π -электронным облаком бензольного кольца. π -комплекс медленно переходит в σ -комплекс. При этом электрофил "вытягивает" два электрона для образования σ -связи с одним из углеродных атомов. Этот атом углерода переходит из sp^2 - в sp^3 -гибридизованное состояние. Это означает, что вступивший заместитель бром и атом водорода не лежат в плоскости цикла. Образовавшийся σ -комплекс из-за нарушения ароматичности является невыгодной структурой, поэтому он стремится к ее восстановлению, что достигается путем выброса протона. Два электрона, участвовавшие в образовании связи с протоном вместе с четырьмя делокализованными π -электронами кольца, дают ароматическую структуру замещенного бензола.

Аналогично протекают реакции нитрования, сульфирования, алкилирования и ацилирования

Эффекты заместителей бензола. Взаимное влияние ароматического кольца и заместителей, выражающееся в перераспределении электронной плотности между ними, можно охарактеризовать, используя понятие ароматичности и электронных эффектов. Любой заместитель в бензольном кольце нарушает выравненность электронной плотности, свойственную бензолу. В зависимости от характера заместителя (электронодонорный или электроноакцепторный) электронная плотность в кольце повышается или понижается, главным образом, в *орто-* (*o-*) и *пара-* (*p-*) положениях. Одновременно происходят электронные изменения и в заместителе.

Электронодонорные заместители или ориентанты I рода (*активаторы*), (CH_3 , NH_2 и другие – таблица) увеличивают электронную плотность бензольного кольца и тем самым способствуют более легкому протеканию реакции последующего электрофильного замещения по сравнению с незамещенным бензолом и направляют входящий следующий заместитель в *орто-* (*соседнее*) и *пара-* (*прямо противоположное*) положения относительно себя, в которых электронная плотность наиболее сосредоточена.

Электроноакцепторные заместители или ориентанты II рода, (*дезактиваторы*), (SO_3H , COOH и другие – таблица), наоборот, уменьшают электронную плотность бензольного кольца и тем самым дезактивируют его и особенно в *o-* и *p-* положениях, уменьшают скорость последующего электрофильного замещения по сравнению с незамещенным бензолом и направляют вновь входящий заместитель в *мета-* (*m-*) или *через одно* положение относительно себя.

Имеются два механизма, по которым заместитель может оказывать влияние, а именно индуктивный и мезомерный эффекты (раздел 1).

Таблица – Электронные эффекты заместителей

Электронодонорные группы	Электроноакцепторные группы
OH , OCH_3	NO_2
NH_2 , NHR , NR_2 ,	NR_3
NHCOR	CN
Алкил	CHO , COR
	CO_2H , SO_3H
	Галоген

Реакции боковых цепей алкилбензолов. Алкилбензолы, в которых первичная или вторичная алкильная группа связаны с бензольным кольцом, можно окислить щелочным раствором KMnO_4 до соответствующей карбоновой кислоты.

