

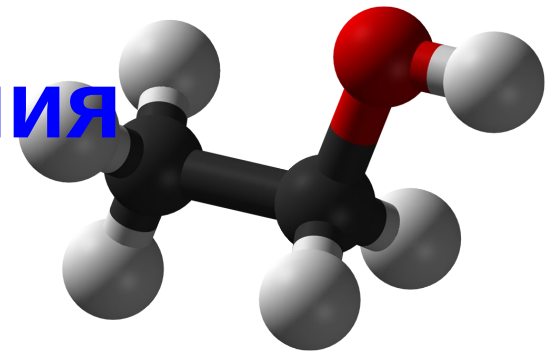
# Органическая химия

курс лекций для студентов  
геолого-географического  
факультета

# Литература

1. Березин Б.Д., Березин Д.В. Курс современной органической химии. М.: Высшая школа, 1999. – 768 с.
2. Нейланд О.Я. Органическая химия. М.: Высшая школа, 1990. – 751 с.
3. Несмеянов А.Н., Несмеянов Н.А. Начала органической химии. М.: Высшая школа, 1999.
4. Шабаров Ю.С. Органическая химия. М.: МГУ, 1994
5. Артеменко А.И. Органическая химия. М.: Мир, 1986.

# Органическая химия

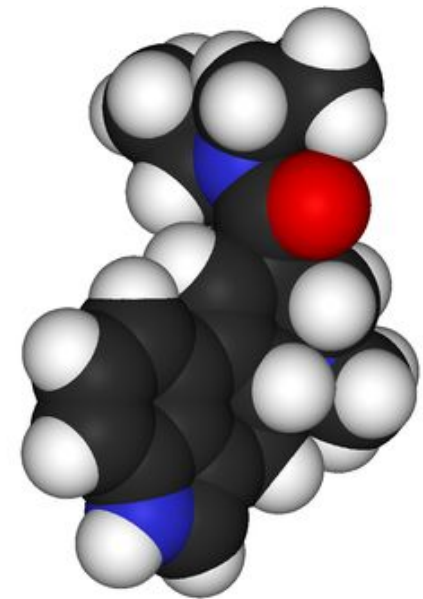


Химия соединений углерода – **определение устаревшее**

1. Углеводороды (алифатические, ароматические, ациклические, циклические)
2. Соединения, содержащие гетероатомы (O, N, S, P etc.)
3. Галогенпроизводные углеводородов (F, Cl, Br, I)
4. Гетероциклические соединения
5. Конденсированные системы etc.

**Химия углеводородов и их функциональных производных**

Понимание теории строения органических соединений лежит в **теории А.М. Бутлерова**

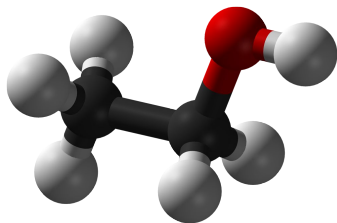


# Теория строения органических соединений А.М. Бутлерова

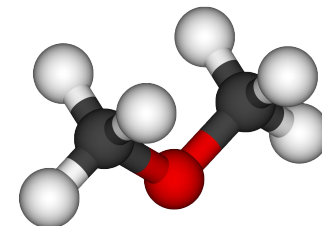
1. Все атомы в молекуле органического соединения связаны друг с другом в определенной последовательности в соответствии с их валентностью. Изменение последовательности расположения атомов приводит к образованию нового вещества с новыми свойствами.
2. Свойства веществ зависят от их химического строения. Химическое строение – это определенный порядок в чередовании атомов в молекуле, во взаимодействии и взаимном влиянии атомов друг на друга – как соседних, так и через другие атомы. Изменение строения вещества приводит к явлению изомерии.
3. Атомы в молекуле оказывают взаимное влияние друг на друга вне зависимости от их расположения
4. Химическое строение вещества можно установить по его химическим и физическим свойствам. По строению вещества можно судить о его химических или физических свойствах.

# Наглядный пример теории А.М. Бутлерова

Этанол и диметиловый эфир – два соединения с одинаковой формулой  $C_2H_6O$



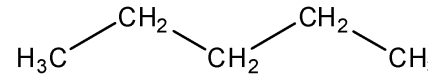
- Жидкость
- Температура плавления  $-114\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Температура кипения  $78\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Плотность  $0,789\text{ г/мл}$
- Реагирует с натрием
- Реагирует с неорганическими и органическими кислотами
- Способен к дегидратации с образованием этилена
- Окисляется до ацетальдегида и далее до уксусной кислоты



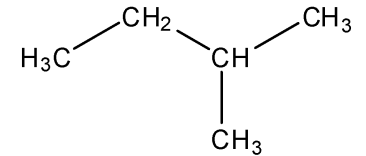
- Газ
- Температура плавления  $-139\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Температура кипения  $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Плотность  $0,00209\text{ г/мл}$
- С натрием – не реагирует
- С кислотами – не реагирует
- Не вступает в реакцию дегидратации
- Не окисляется

# Явление изомерии

Структурная – результат различий в строении молекулы

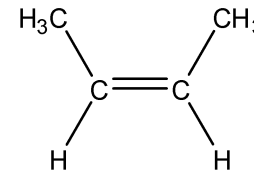


пентан

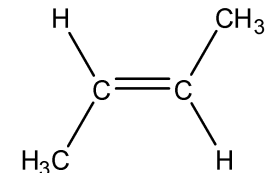


изопентан; 2-метилбутан

Пространственная – результат расположения фрагментов молекулы в пространстве

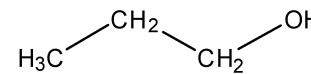


цис-2-бутен

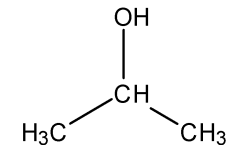


транс-2-бутен

Изомерия положения, обусловленная различным положением функциональных групп

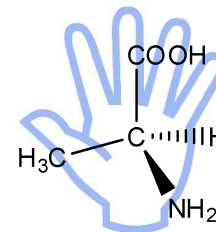


пропанол-1

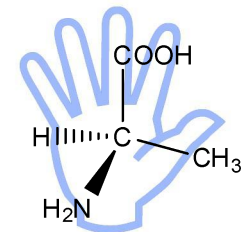


пропанол-2

Оптическая изомерия, обусловленная наличием в молекуле хирального центра



L-аланин



D-аланин

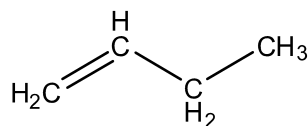
# Номенклатура

3 типа: тривиальная (историческая), рациональная и ИУРАС

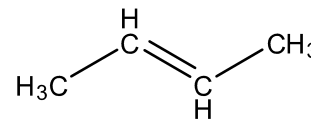
## Названия:

Метан  
Этан  
Пропан  
Бутан  
Пентан (пента = 5)  
Гексан (гекса = 6)  
Гептан (гепта = 7)  
Октан (окта = 8)  
Нонан (нона = 9)  
Декан (дека = 10)

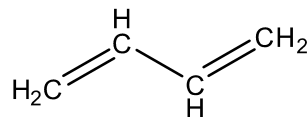
Непредельные соединения называются таким же образом с соответствующим окончанием в зависимости от номинала кратных связей и их количества (нумеруются соответствующие атомы углерода, добавляются суффиксы)



Бутен-1



Бутен-2



Бутадиен-1,3

## Суффиксы:

Моно = 1 (не называется)  
Ди = 2  
Три = 3  
Тетра = 4  
Пента = 5

## Кратность связей:

ен – одна двойная связь  
ин – одна тройная связь

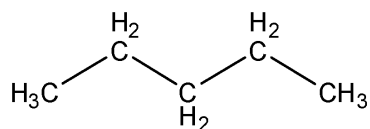
## Окончания:

ол – спирт  
он – кетон  
аль – альдегид  
овая – кислота

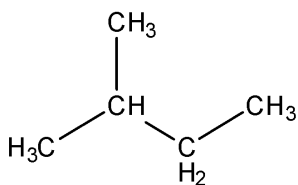
**Остатки** называются с заменой суффикса на «ил»

метан – метил

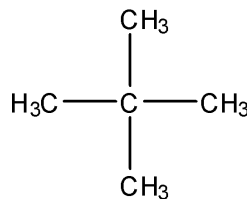
# Номенклатура



н-пентан

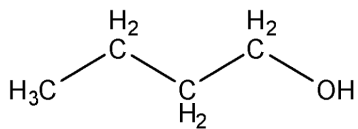


изопентан

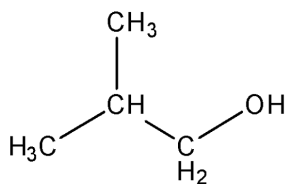


неопентан

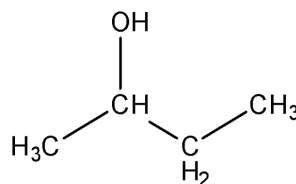
**Атомы углерода: первичный, вторичный, третичный**



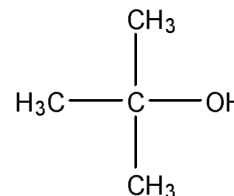
н-бутанол



изобутанол



*втор-*  
бутанол

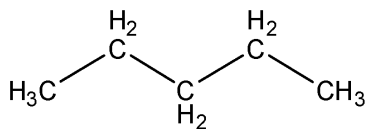
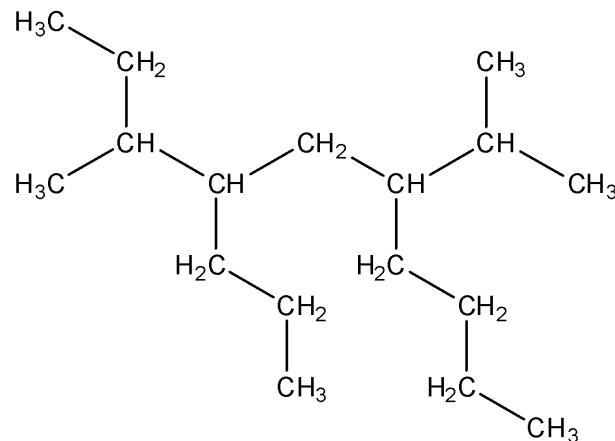


*трет-*  
бутанол

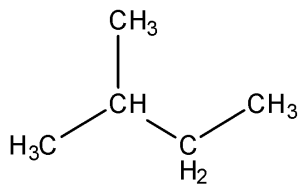


# Алгоритм наименования органических соединений

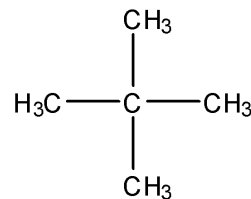
1. Выбираем цепь с максимальным числом атомов углерода и называем её – это окончание названия нашего соединения
2. Нумеруем атомы углерода, у которых есть заместители. Сумма цифр – номеров заместителей должна быть минимальной
3. Называем заместители и в названии нашего соединения располагаем их в порядке возрастания молекулярной массы
4. Полностью называем соединение



н-пентан



изопентан

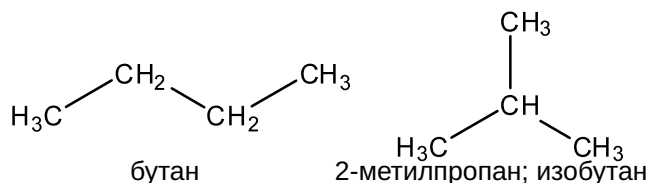


неопентан

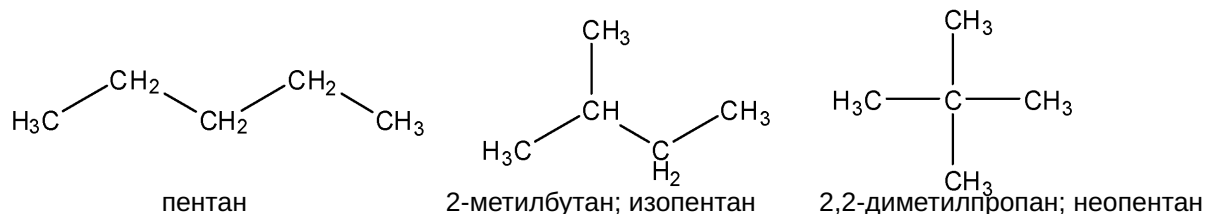
# Углеводороды: алканы

Углеводороды с общей формулой  $C_nH_{2n+2}$ . Атомы углерода связаны обычной одинарной связью. Гомологический ряд – метан  $CH_4$ , этан  $C_2H_6$ , пропан  $C_3H_8$ , бутан  $C_4H_{10}$ , пентан  $C_5H_{12}$  и т.д., а также, начиная с бутана, изомеры.

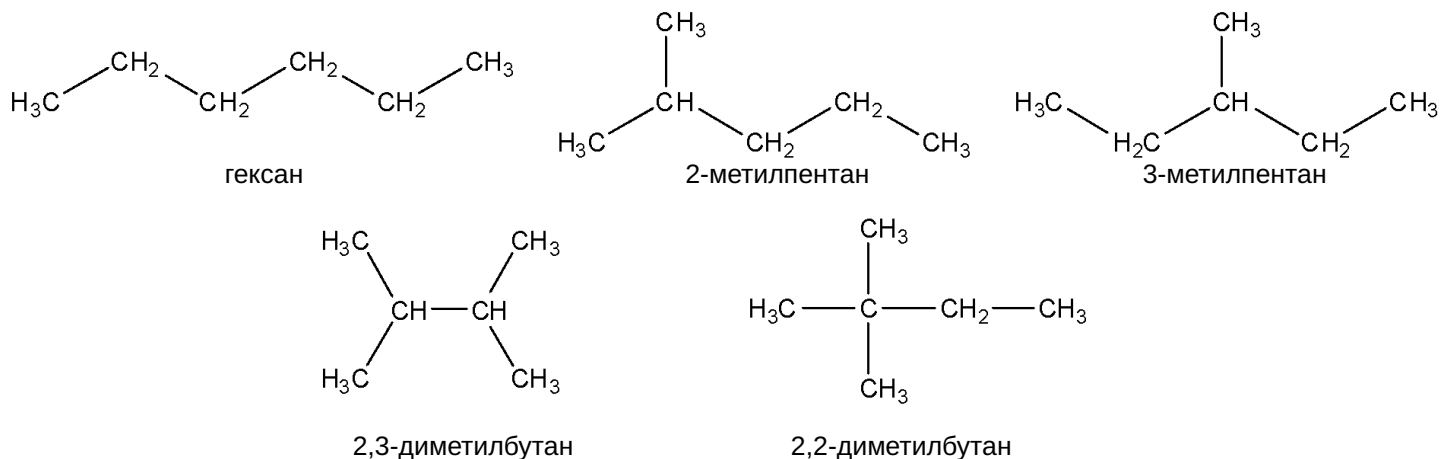
Изомеры  
бутана



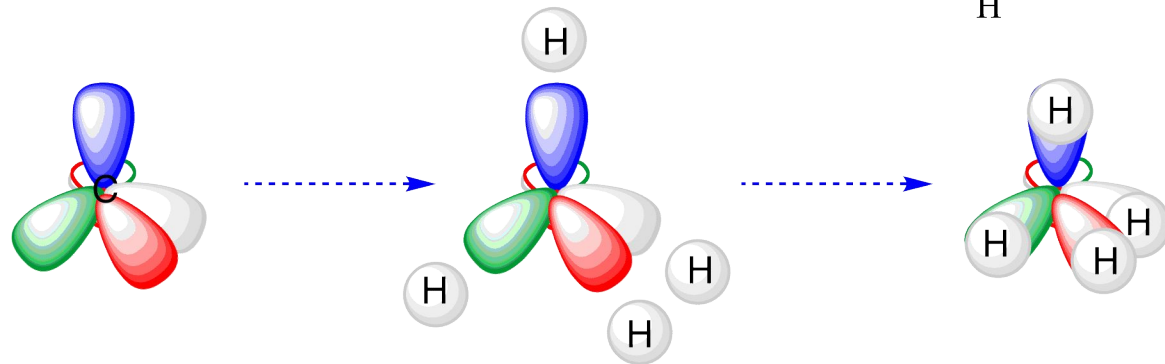
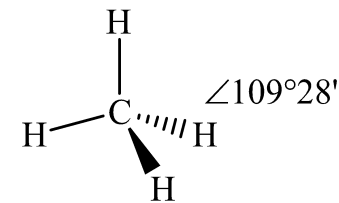
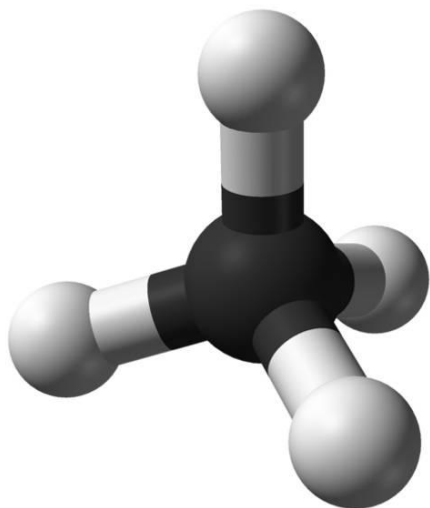
Изомеры  
пентана



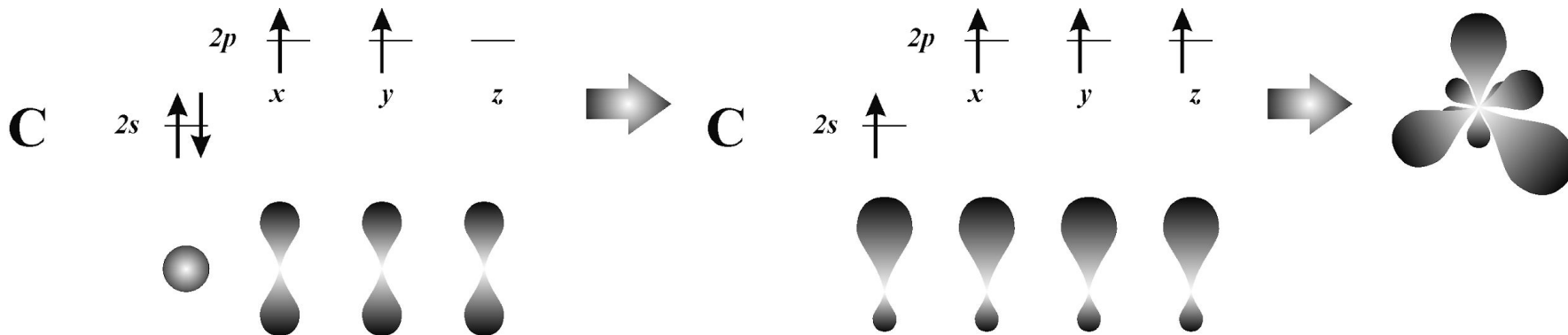
Изомеры  
гексана



# Строение алканов



Возбуждение атома углерода:  
**гибридизация**



# Физические свойства

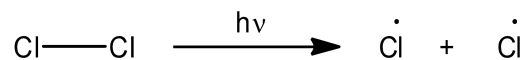
Первые четыре алкана (метан, этан, пропан, бутан) – газы

Пентан и далее до цетана ( $C_{16}H_{34}$ ) – жидкости, далее – твёрдые вещества

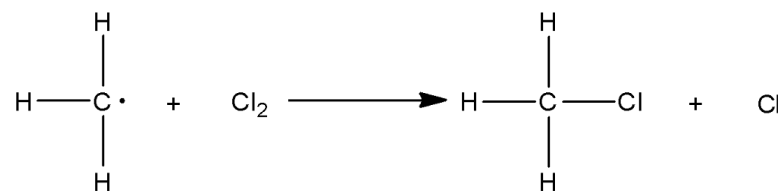
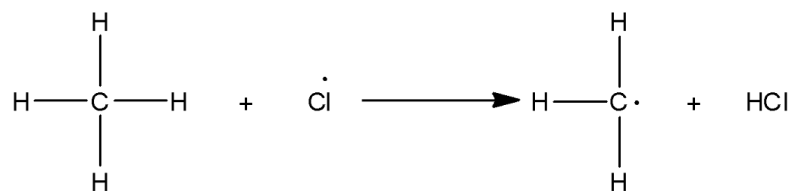
Алкан	Температура, °C	
	плавления	кипения
Метан	-183	-162
Этан	-172	-89
Пропан	-187	-49
Бутан	-138	0
Изобутан	-159	-12
Пентан	-130	36
Неопентан	-17	10
Гексан	-95	69

# Механизм радикальных реакций

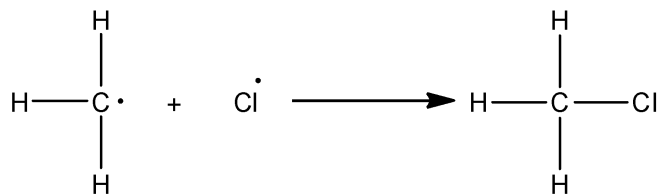
1. Инициирование – необходимо для протекания радикальных реакций



2. Рост цепи



3. Рост цепи

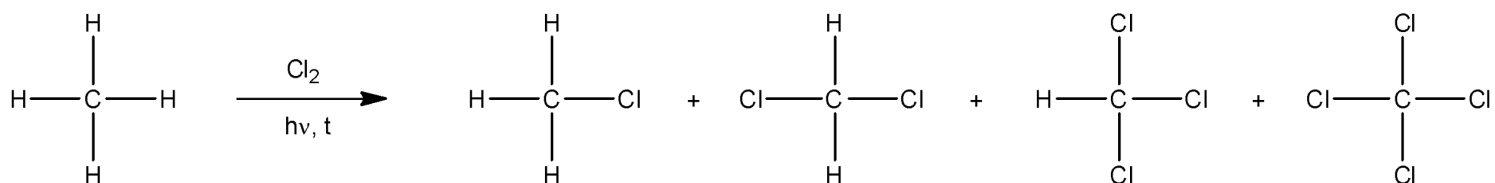


По радикальному механизму идут очень многие реакции алканов: галогенирование, сульфохлорирование, нитрование

# Алканы: реакционная способность

## Реакция хлорирования

Типичная реакция радикального замещения, характерная для углеводородов, со множеством продуктов



метан

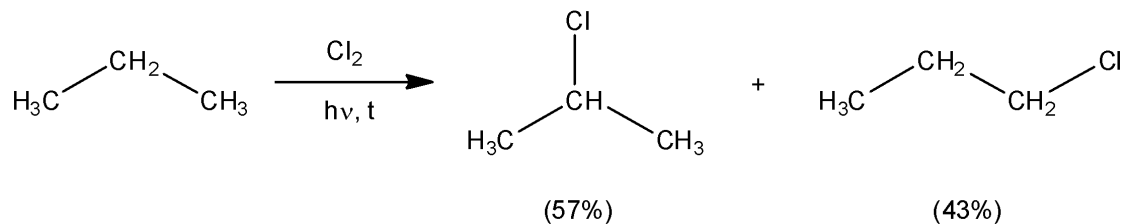
хлористый метил;  
метилхлорид;  
хлорметан

хлористый метилен;  
метиленхлорид;  
дихлорметан

хлористый метилен;  
метиленхлорид;  
хлороформ;  
трихлорметан

четырёххлористый  
углерод;  
тетрахлорметан

## Селективность



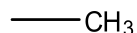
# Алканы: реакционная способность

Скорость замещения водорода в молекулах УВ зависит от энергии связи углерод-водород. Для вторичного атома углерода такая энергия ниже на ~12,5 кДж/моль

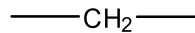
Температура, °С	Первичный	Вторичный	Третичный
200	1	3,9	5,1
300	1	3,3	4,4
600	1	1	1

Атомы углерода: первичный, вторичный, третичный (радикалы)

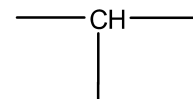
первичный



вторичный



третичный

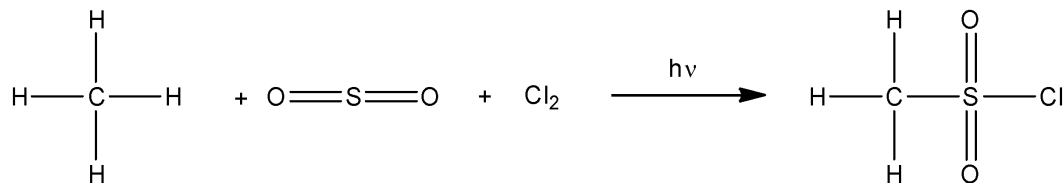


Для реакций с участием углеводородов реакционная способность снижается в ряду третичный > вторичный > первичный

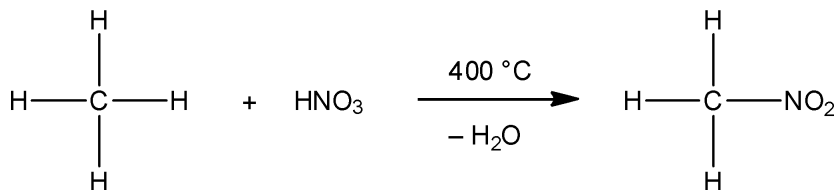
Бромирование идёт гораздо более селективно, фторирование – совсем неселективно

# Реакции

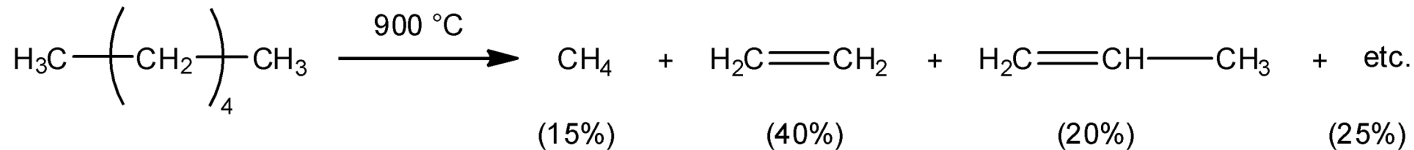
## 1. Сульфохлорирование



## 2. Нитрование (реакция Коновалова)



## 3. Крекинг





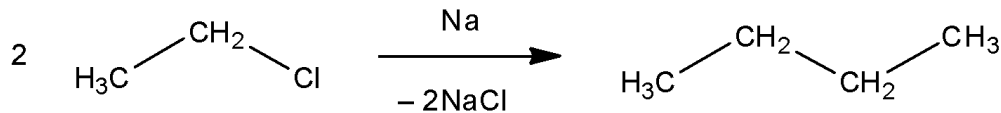
# Синтез и получение

Природный газ – метан (до 95%)

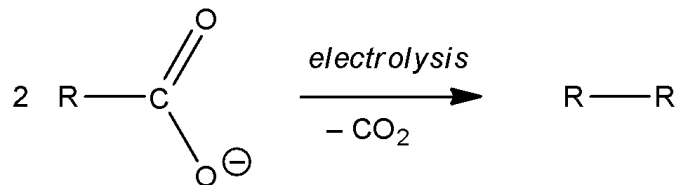
C<sub>5</sub>-C<sub>40</sub> – нефть

Крекинг – образование алканов с более короткой цепью и разветвлённых

## Реакция Вюрца

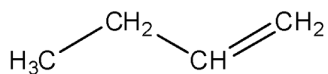


## Электролиз солей органических кислот (реакция Кольбе)

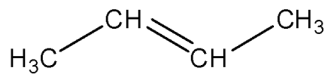


# Алкены

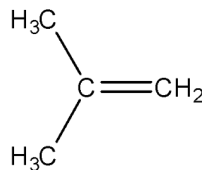
Соединения с общей формулой  $C_nH_{2n}$ , содержащие двойную углерод-углеродную связь. Гомологический ряд – этилен (этен)  $C_2H_4$ , пропилен (пропен)  $C_3H_6$ , бутилен (бутен)  $C_4H_8$  etc. Бутилен и высшие гомологи обладают структурной и пространственной изомерией.



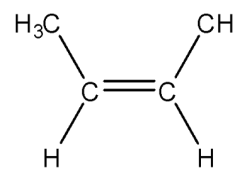
бутен-1



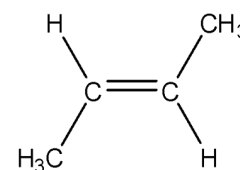
бутен-2



2-метил-пропен;  
изобутен



цис-2-  
бутен

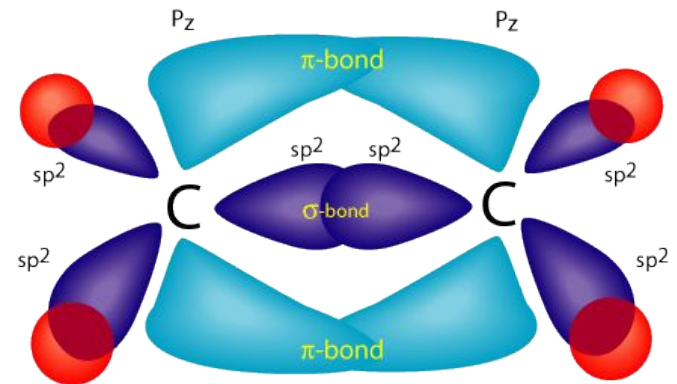
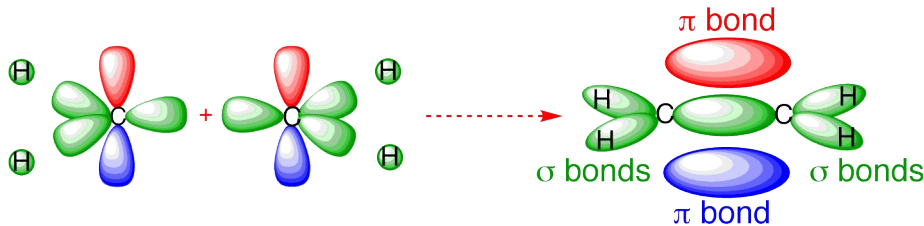
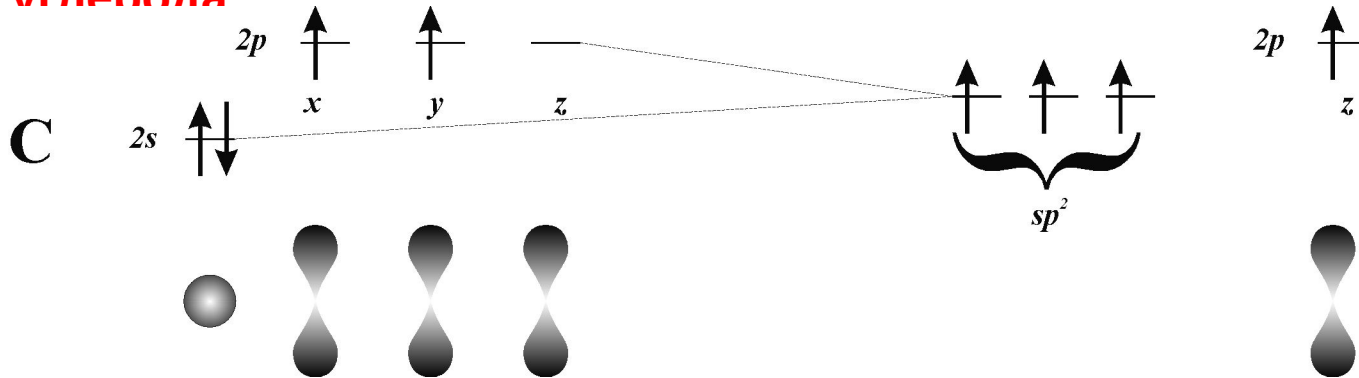


транс-2-бутен

Алкен	Температура, °C	
	плавления	кипения
Этилен	-169	-104
Пропилен	-186	-47
1-бутен	-130	-6
Изобутилен	-140	-7
Цис-2-бутен	-139	4
Транс-2-бутен	-105	1

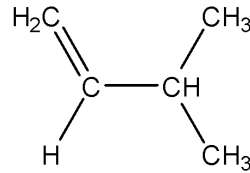
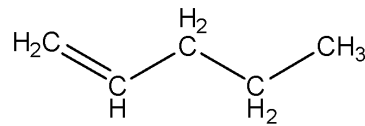
# Строение алкенов

## $sp^2$ -гибридизация атома углерода

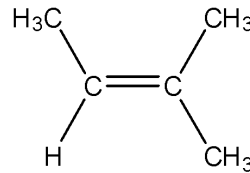
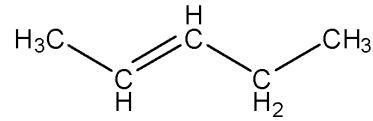


$sp^2$ -орбитали лежат в плоскости молекулы, угол между ними составляет  $120^\circ$ . Негибридизованные p-орбитали расположены над плоскостью молекулы, перекрывание этих орбиталей представляет собой  $\pi$ -связь.

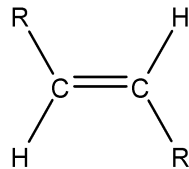
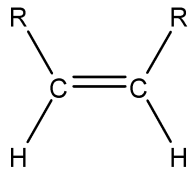
# Изомерия и номенклатура



Структурная



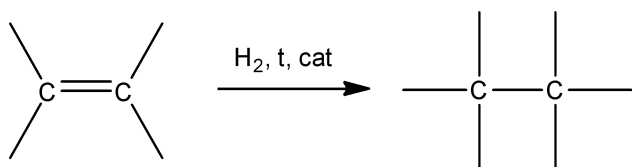
Пространственная



# Химические свойства алкенов

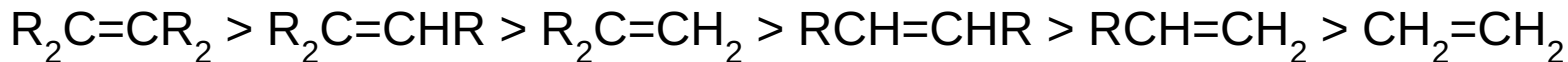
Во многом обусловлены наличием двойной углерод-углеродной связи

## Гидрирование



Реакции гидрирования протекают с участием катализаторов, при высокой температуре (давлении)

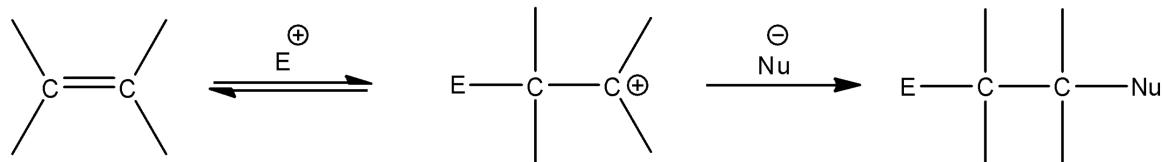
Чем больше степень замещения при двойной связи, тем устойчивее алкен. Устойчивость изменяется в ряду



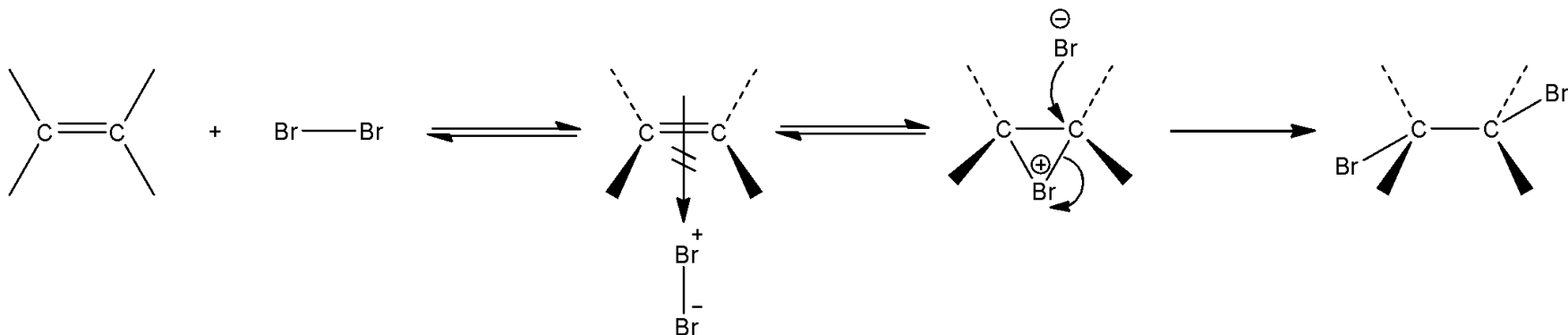
## Электрофильное присоединение

В таких реакциях участвуют галогены, галогенводороды, вода, кислоты и другие электрофильные реагенты.

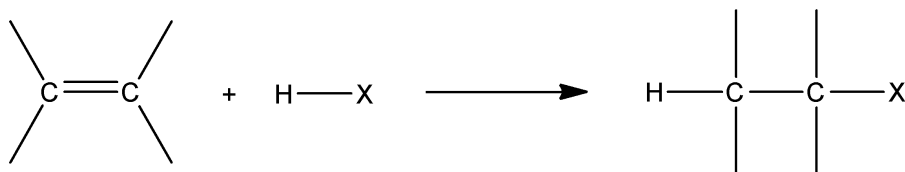
Эти реакции отличаются очень высокой селективностью (90-100%) и протекают по ионному механизму



# Механизм реакции присоединения



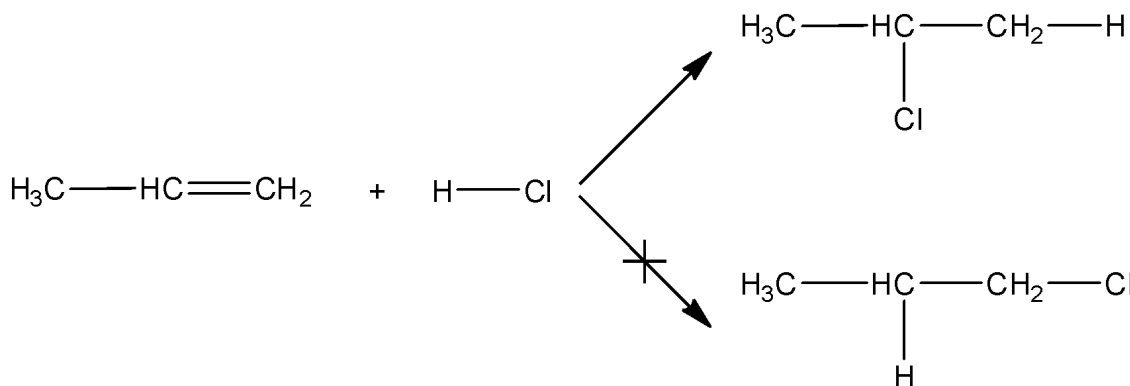
## Гидрогалогенирование



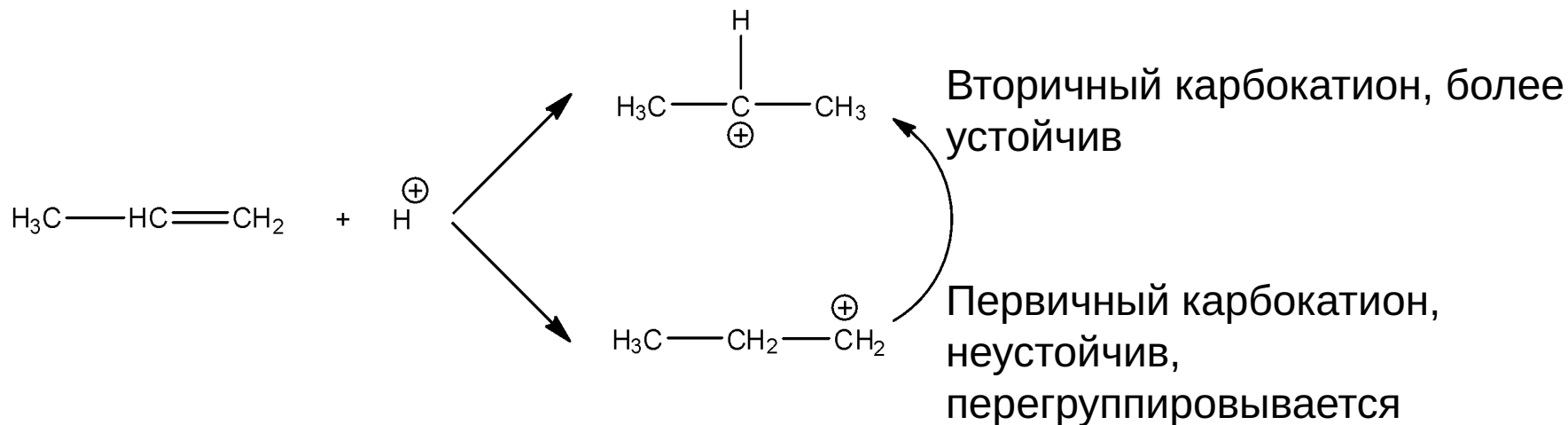
Реакция протекает по **правилу Марковникова**: присоединение идёт с образованием продукта, в котором водород присоединяется к наиболее замещённому атому углерода.

Это обусловлено стабильностью образующихся карбокатионов

# Присоединение по правилу Марковникова



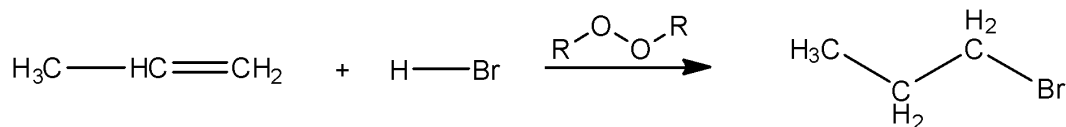
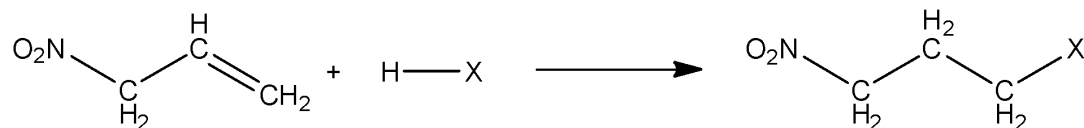
В данном случае образуется 2-хлорпропан, что обусловлено большей стабильностью карбокатиона



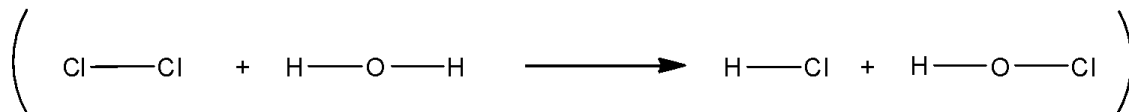
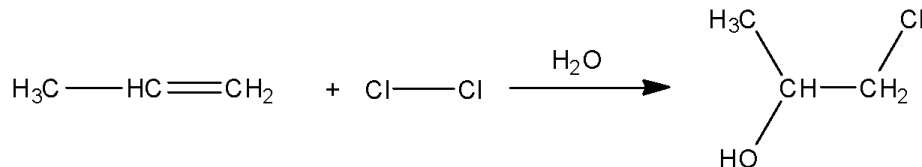
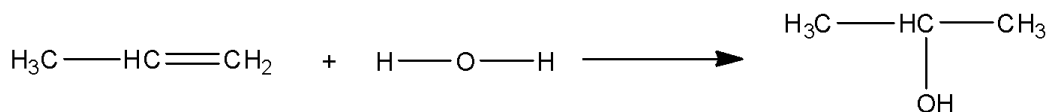
**Устойчивость карбокатионов:** третичный >> вторичный >> первичный

# Алкены: свойства

Присоединение против правила Марковникова происходит при наличии электроноацепторных групп ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{COOH}$  etc.), а также в присутствии перекисей (для бромистого водорода) – перекисный эффект Хараши



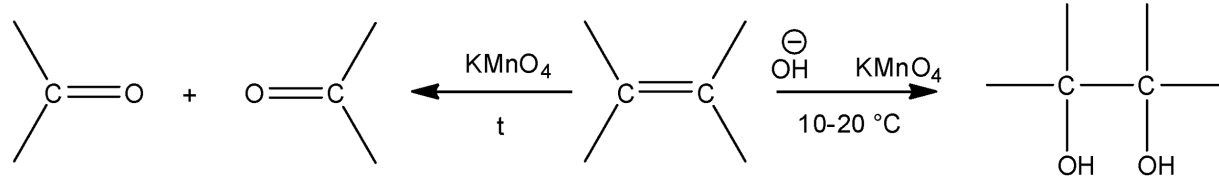
## Гидратация (получение спиртов), образование галогенгидринов



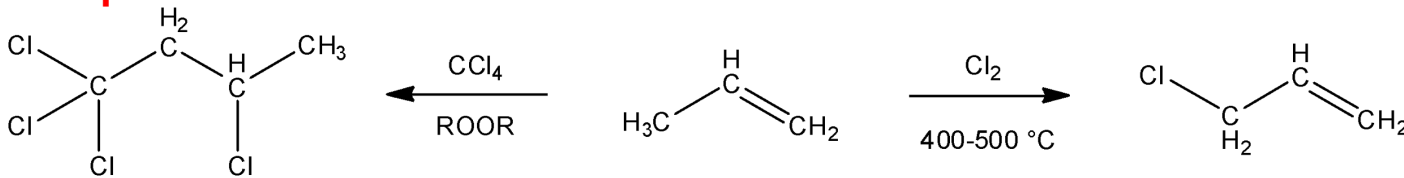


# Алкены: свойства

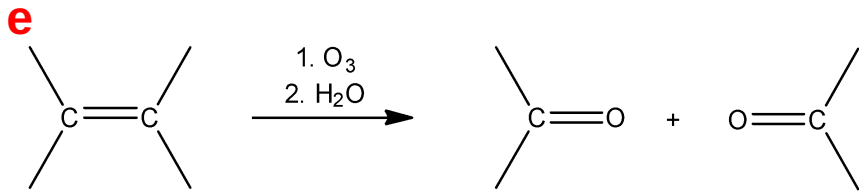
Окисление перманганатом (при 10 °С – реакция Вагнера)



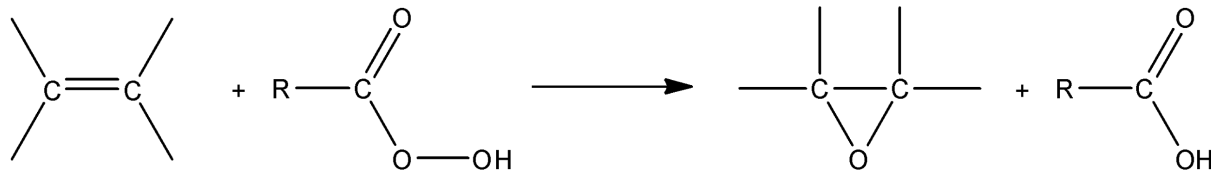
Радикальное замещение



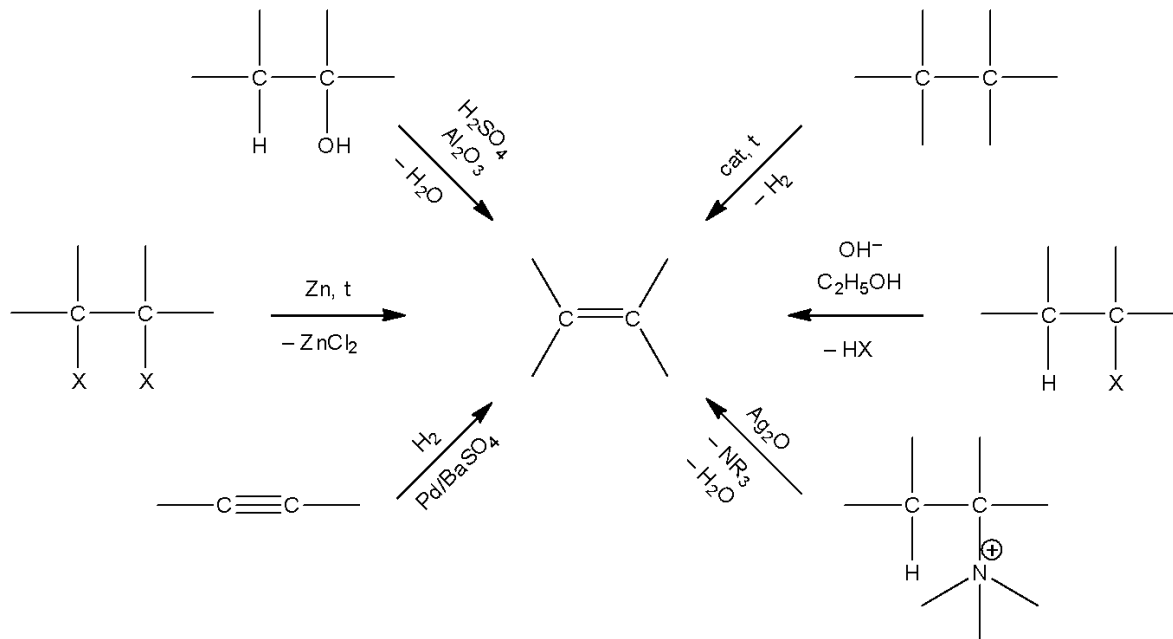
Озонирование



Реакция Прилежаева

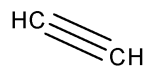


# Алкены: синтез

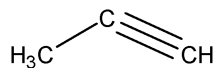


# Алкины

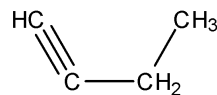
Соединения с общей формулой  $C_nH_{2n-2}$ , содержащие тройную углерод-углеродную связь. Гомологический ряд – ацетилен (этин)  $C_2H_2$ , метилацетилен (пропин)  $C_3H_4$ , бутин  $C_4H_6$  etc. Пентин и высшие гомологи обладают структурной изомерией.



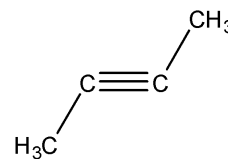
ацетилен



пропин



1-бутин

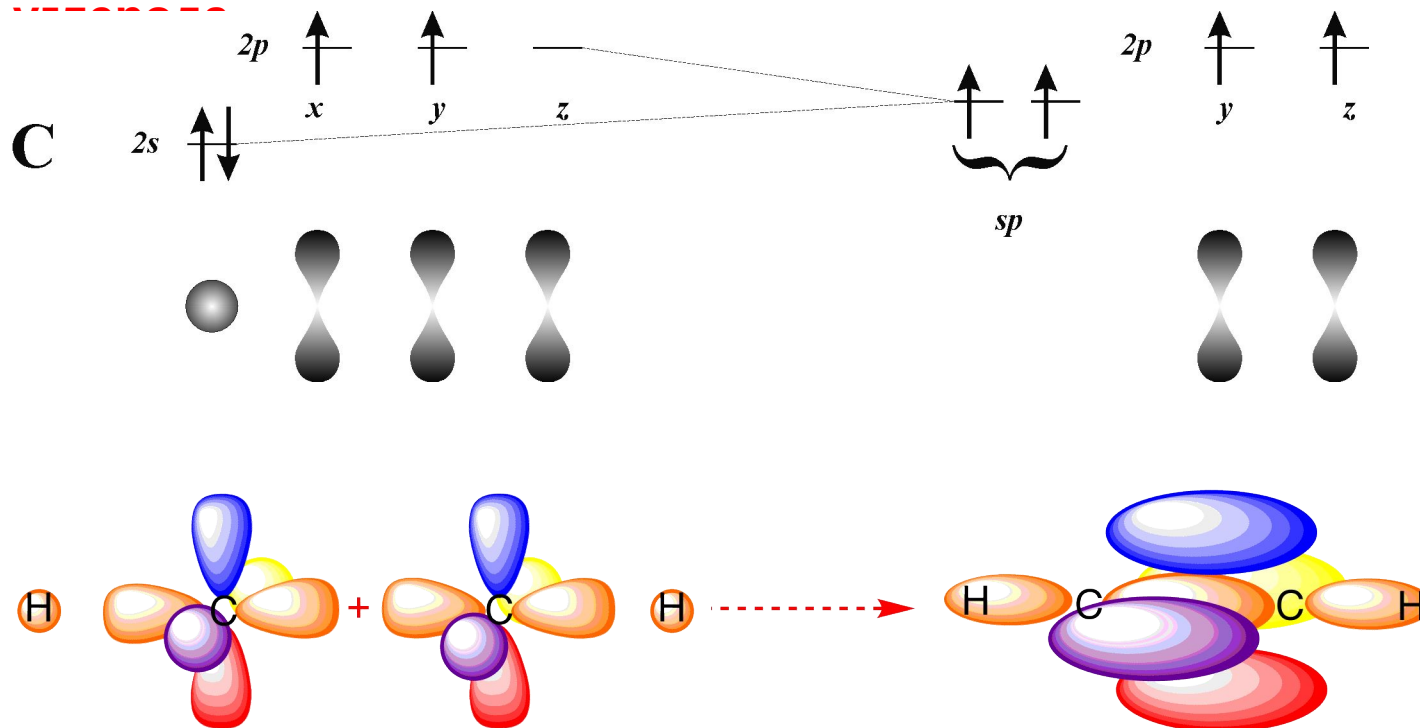


2-бутин

Алкен	Температура, °С	
	плавления	кипения
Ацетилен	—	–84
Метилацетилен	–104	–23
1-бутин	–130	8
2-бутин	–28	27

# Строение алкинов

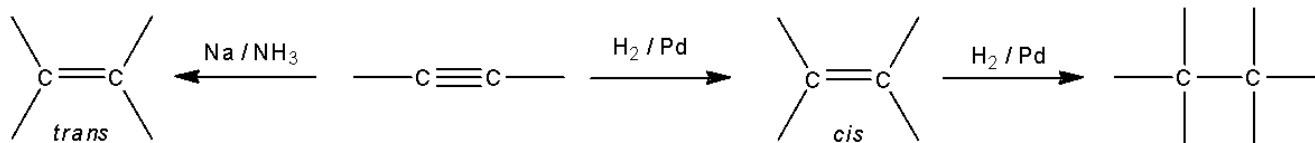
## sp-гибридизация атома



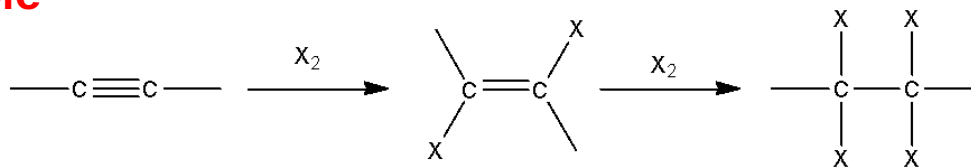
sp-орбитали имеют линейное строение, угол между ними составляет  $180^\circ$ . Негибридизованные p-орбитали расположены над и под плоскостью молекулы, перекрывание этих орбиталей представляет собой две  $\pi$ -связи.

# Химические свойства алкинов

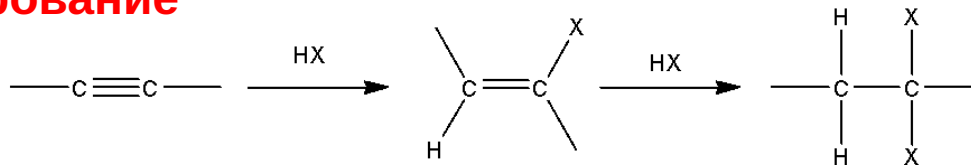
## Гидрирование



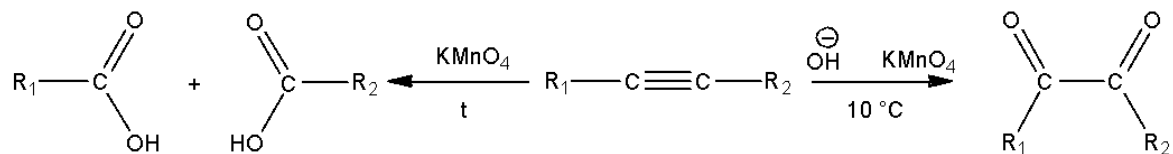
## Галогенирование



## Гидрогалогенирование

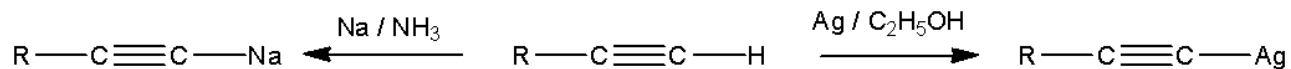


## Окисление

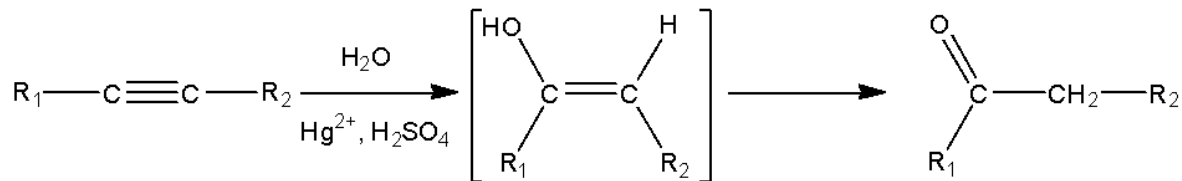
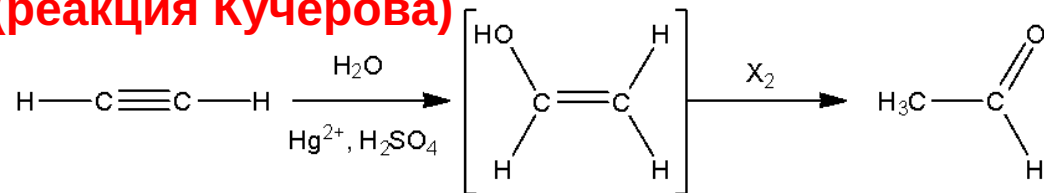


# Химические свойства алкинов

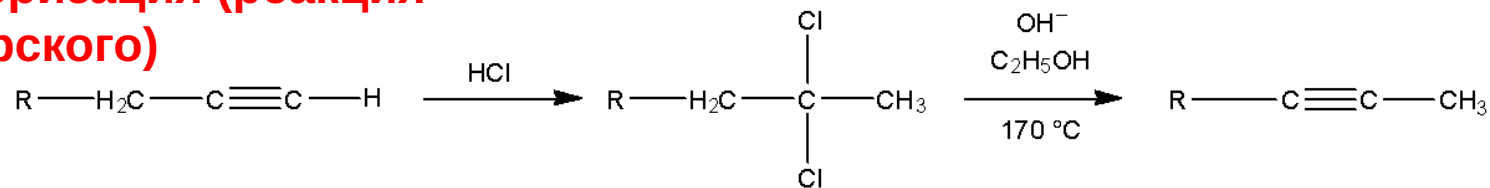
## Гидрирование



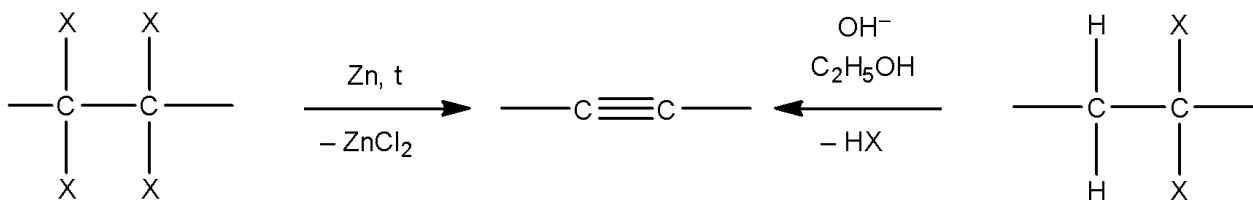
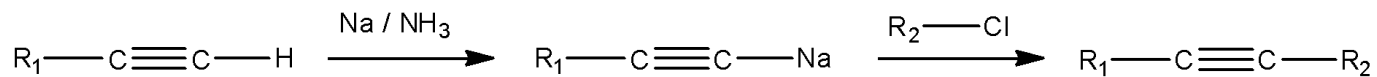
## Гидратация (реакция Кучерова)



## Изомеризация (реакция Фаворского)



# Алкины: синтез

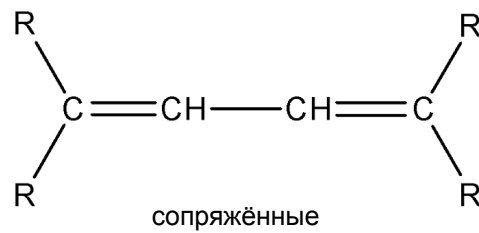


## Ацетилен – из карбидов



# Диены

Соединения с общей формулой  $C_nH_{2n-2}$ , содержащие две двойных углерод-углеродных связи. Бывают кумулированные, сопряжённые и изолированные.

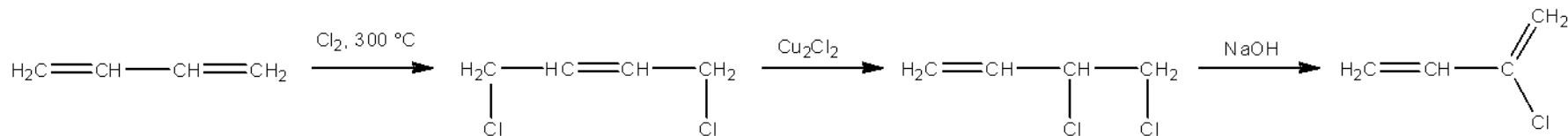
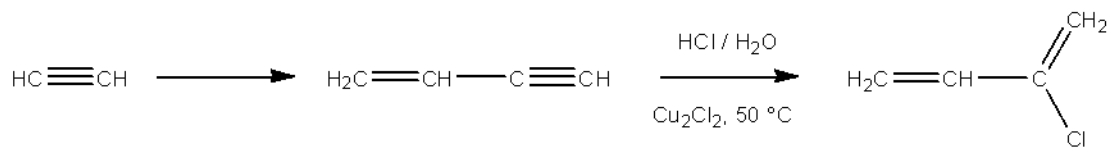


Доказательство сопряжения – по теплоте гидрирования



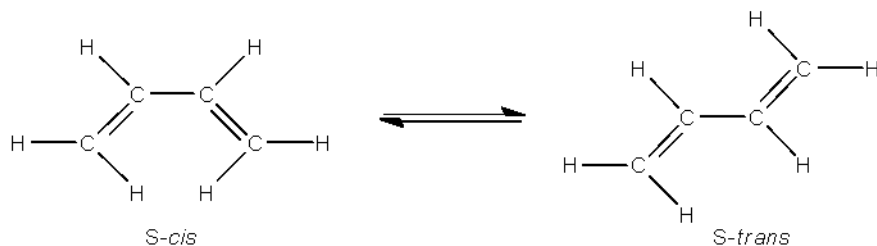
# Методы синтеза диенов

Бутадиен-1,3 и изопрен в промышленности получают крекингом соответствующих фракций нефти (бутан-бутеновой и пентан-пентеновой) на катализаторах  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

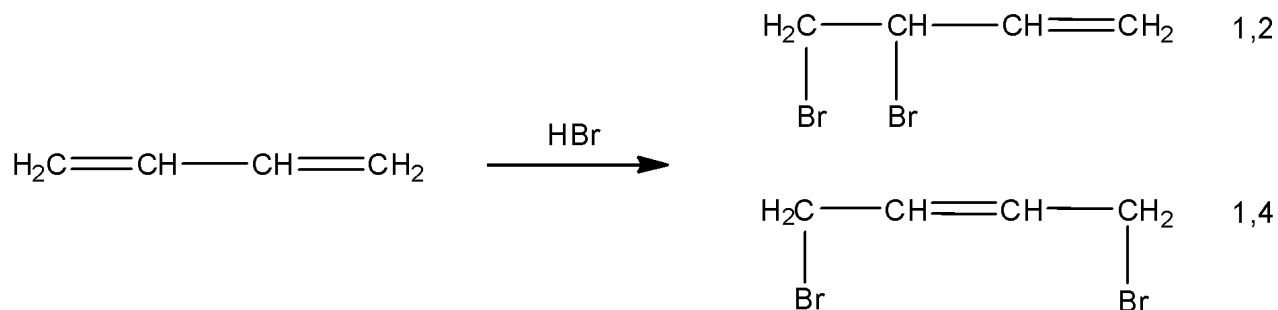


**Планарные конформации бутадиена**

**Более устойчивой является S-транс-конформация**



# Химические свойства

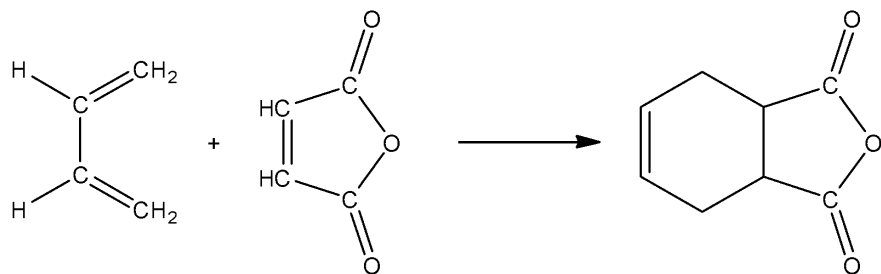


**Соотношение** продуктов реакции электрофильного присоединения (1,2 и 1,4) **зависит от температуры**

Температура, °С	Продукт 1,2-присоединения, %	Продукт 1,4-присоединения, %
-80	80	20
-15	54	46
+40	20	80
+60	10	90

Реакция электрофильного присоединения к диенам **обратимая**

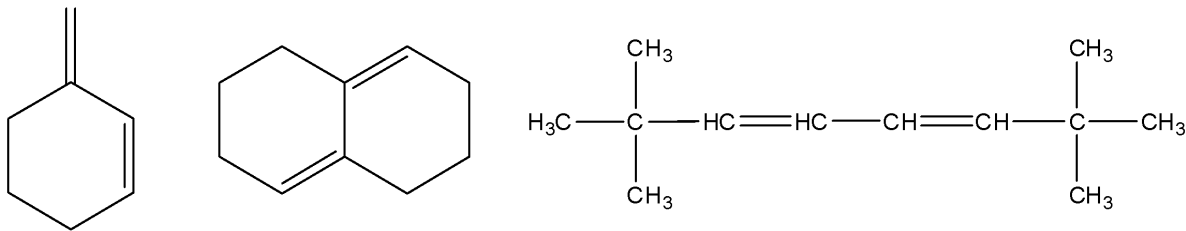
# Реакция Дильса-Альдера



В этой реакции принимают участие 4π-электронная система диена и 2π-электронная система диенофила. Реакция представляет собой т.н. 4+2 циклоприсоединение

Наиболее реакционноспособные диенофилы –  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{X}$ , где X – электроноакцепторная группа ( $\text{NO}_2$ , CN, COOH etc.).

В реакции могут принимать участие как ациклические, так и циклические диены, у которых сопряжённые связи закреплены в S-цис-конформации.



**Не вступают в реакции Дильса-Альдера**