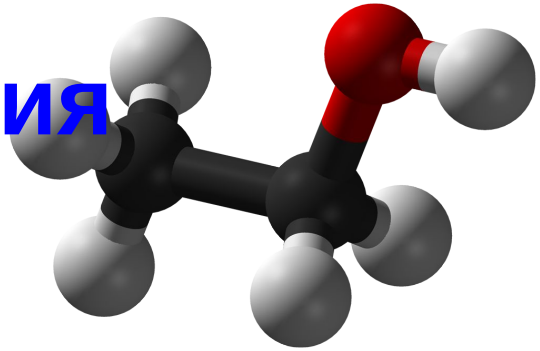
Органическая химия

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

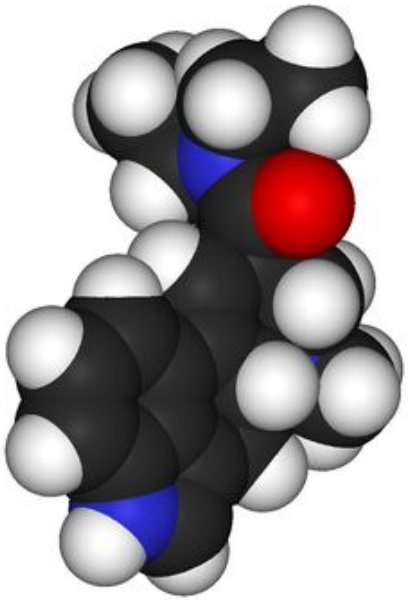


Химия соединений углерода – определение устаревшее

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**

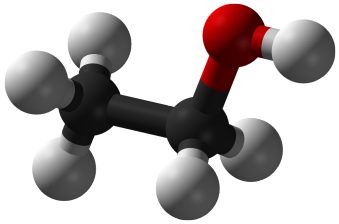


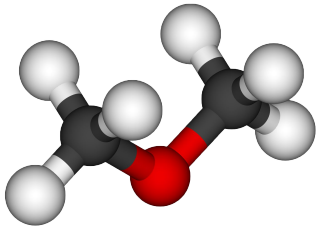
Теория строения органических соединений А.М. Бутлерова

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



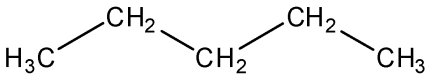


- Жидкость
- Температура плавления –114 °С
- Температура кипения 78 °С
- Плотность 0,789 г/мл
- Реагирует с натрием
- Реагирует с неорганическими и органическими кислотами
- Способен к дегидратации с образованием этилена
- Окисляется до ацетальдегида и далее до уксусной кислоты

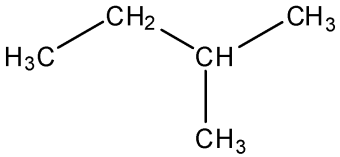
- Газ
- Температура плавления –139 °С
- Температура кипения –25 °С
- Плотность 0,00209 г/мл
- С натрием – не реагирует
- С кислотами – не реагирует
- Не вступает в реакцию дегидратации
- Не окисляется

Явление изомерии

Структурная – результат различий в строении молекулы

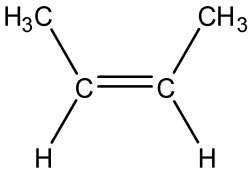


пентан

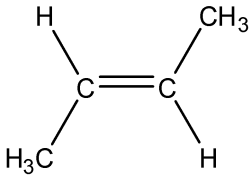


изопентан; 2-метилбутан

Пространственная – результат расположения фрагментов молекулы в пространстве

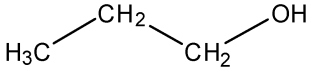


цис-2-бутен

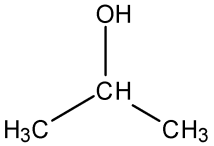


транс-2-бутен

Изомерия положения, обусловленная различным положением функциональных групп

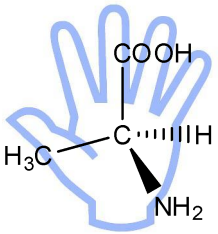


пропанол-1

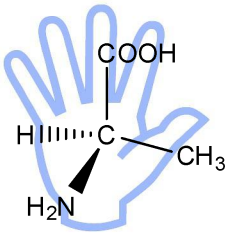


пропанол-2

Оптическая изомерия, обусловленная наличием в молекуле хирального центра



L-аланин



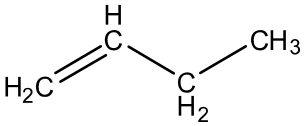
D-аланин

Номенклатура

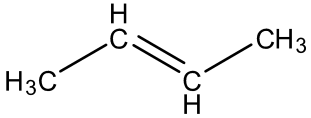
3 типа: тривиальная (историческая), рациональная и IUPAC

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

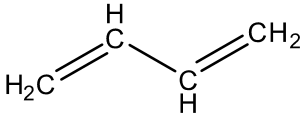
Непредельные соединения называются таким же образом с соответствующим окончанием в зависимости от номинала кратных связей и их количества (нумеруются соответствующие атомы углерода, добавляются суффиксы)



Бутен-1



Бутен-2



Бутадиен-1,3

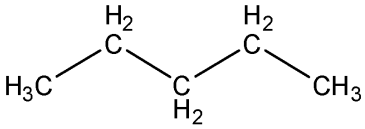
Суффиксы:
Моно = 1 (не называется)
Ди = 2
Три = 3
Тетра = 4
Пента = 5

Кратность связей:
ен – одна двойная связь
ин – одна тройная связь

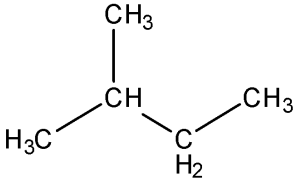
Окончания:
ол – спирт
он – кетон
аль – альдегид
овая – кислота

Остатки называются с заменой суффикса на «ил»
мет**ан** – мет**ил**

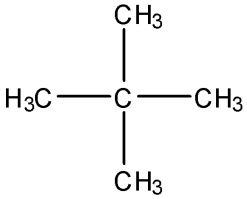
Номенклатура



н-пентан

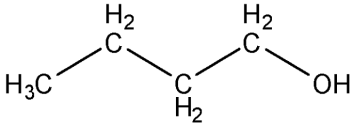


изопентан

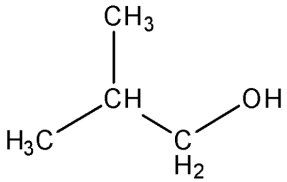


неопентан

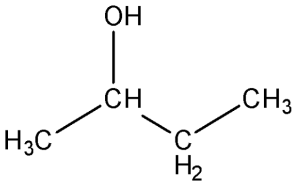
Атомы углерода: первичный, вторичный, третичный



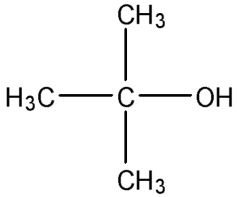
н-бутанол



изобутанол



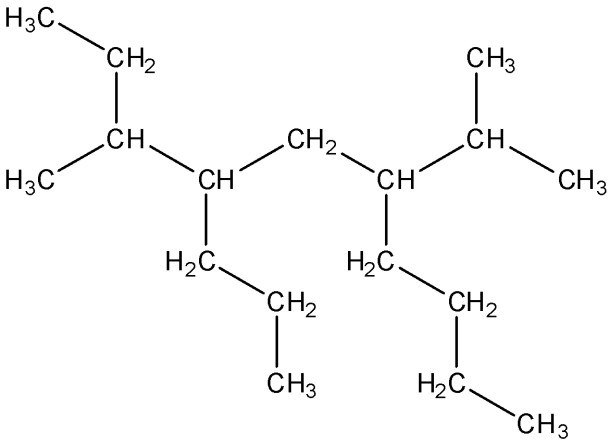
втор-
бутанол

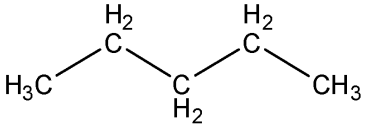


трет-
бутанол

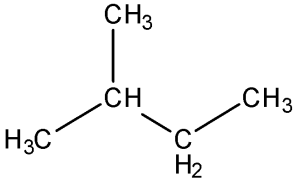
Алгоритм наименования органических соединений

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

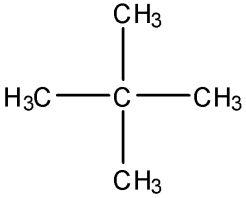




н-пентан



изопентан

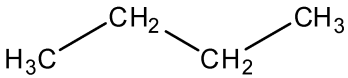


неопентан

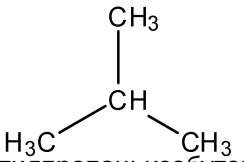
Углеводороды: алканы

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

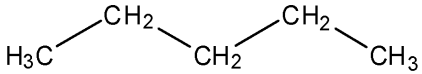


бутан

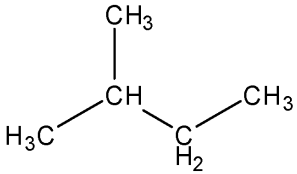


2-метилпропан; изобутан

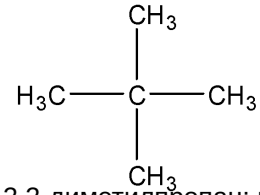
Изомеры пентана



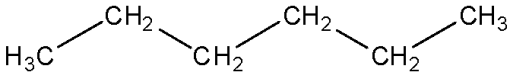
пентан



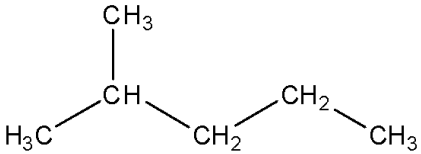
2-метилбутан; изопентан



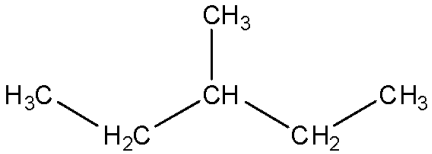
2,2-диметилпропан; неопентан



гексан

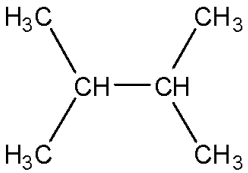


2-метилпентан

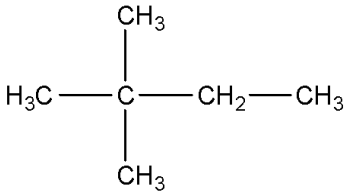


3-метилпентан

Изомеры гексана

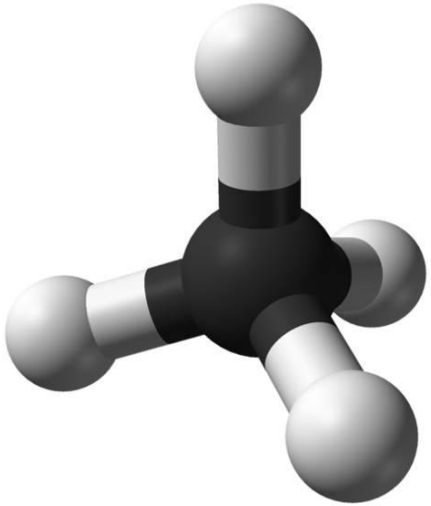


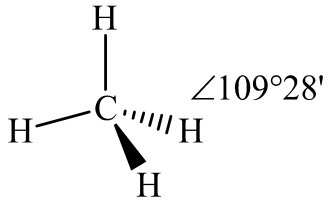
2,3-диметилбутан

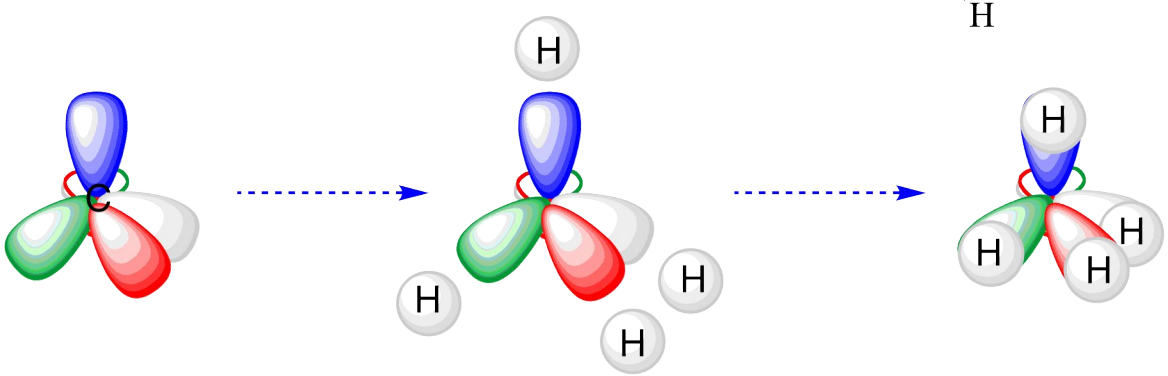


2,2-диметилбутан

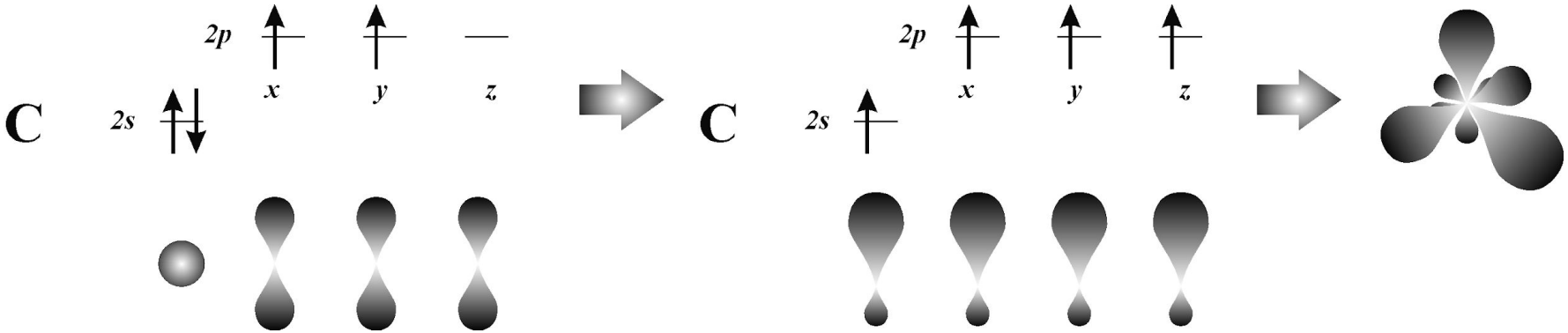
Строение алканов







Возбуждение атома углерода:
гибридизация



Физические свойства

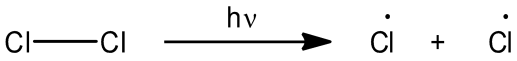
Первые четыре алкана (метан, этан, пропан, бутан) – газы

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

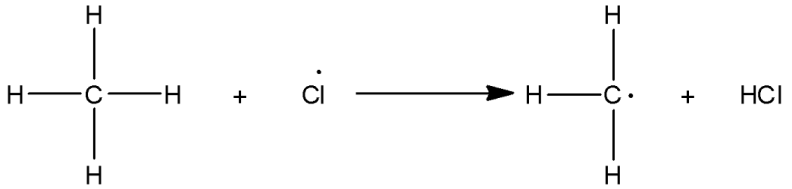
Алкан	**Температура, °С**	
	плавления	**кипения**
Метан	–183	–162
Этан	–172	–89
Пропан	–187	–49
Бутан	–138	0
Изобутан	–159	–12
Пентан	–130	36
Неопентан	–17	10
Гексан	–95	69

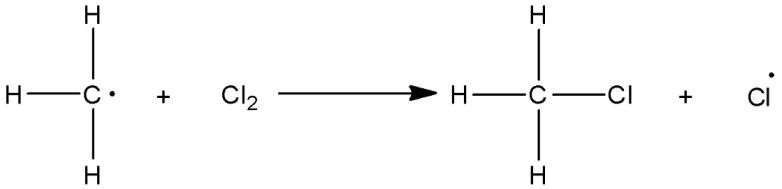
Механизм радикальных реакций

1. Инициирование – необходимо для протекания радикальных реакций

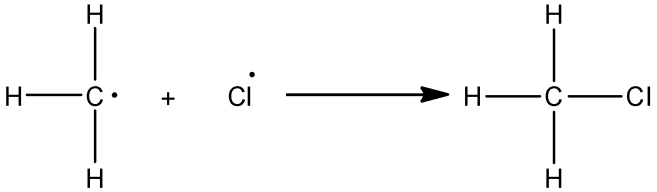


2. Рост цепи





3. Рост цепи

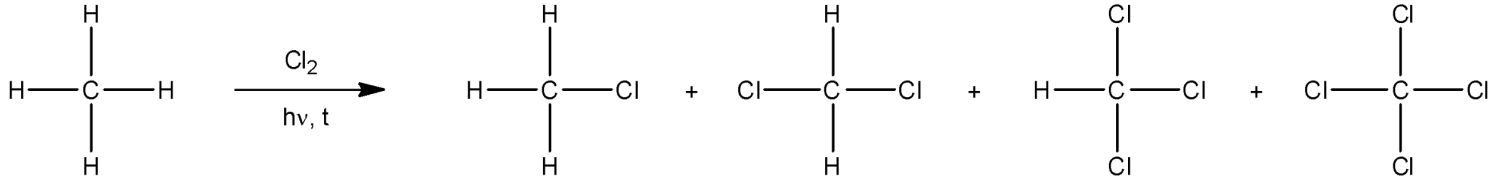


По радикальному механизму идут очень многие реакции алканов: галогенирование, сульфохлорирование, нитрование

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 метилиден;

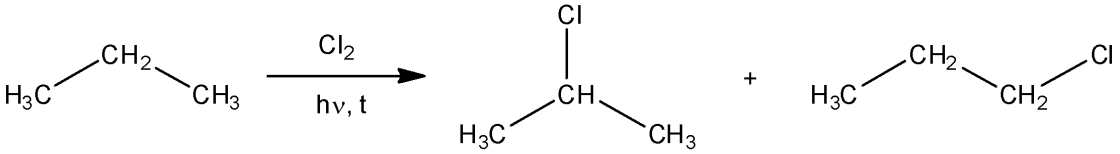
метилиденхлорид;

хлороформ;
трихлорметан

четырёххлористый углерод;

тетрахлорметан

Селективность



(57%) (43%)

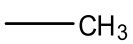
Алканы: реакционная способность

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

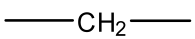
Температура, °C	Первичный	Вторичный	Третичный
200	1	3,9	5,1
300	1	3,3	4,4
600	1	1	1

Атомы углерода: первичный, вторичный, третичный (радикалы)

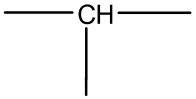
первичный



вторичный



третичный

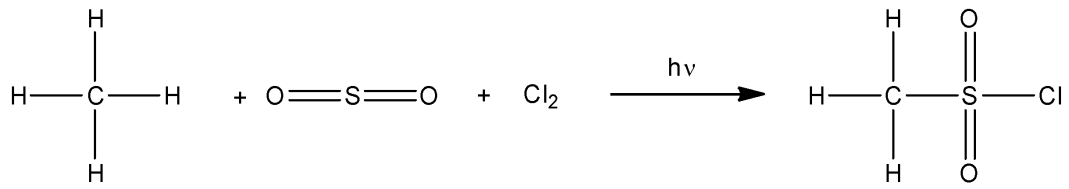


Для реакций с участием углеводородов реакционная способность снижается в ряду третичный > вторичный > первичный

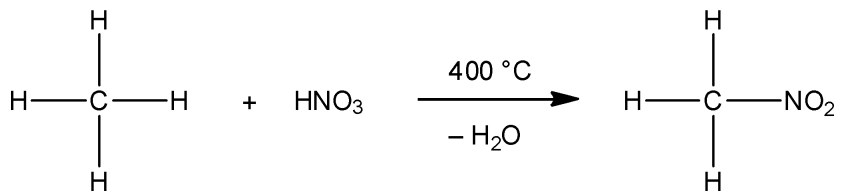
Бромирование идёт гораздо более селективно, фторирование – совсем неселективно

Реакции

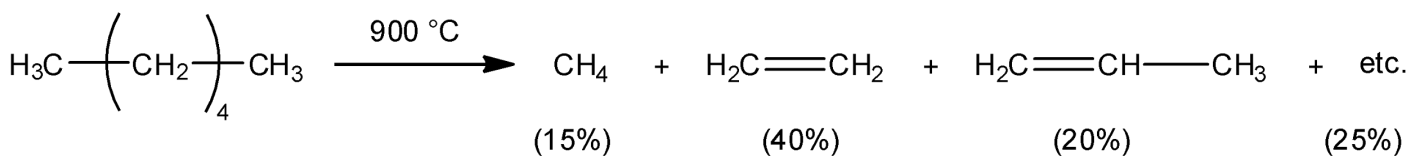
1. Сульфохлорирование



2. Нитрование (реакция Коновалова)



3. Крекинг



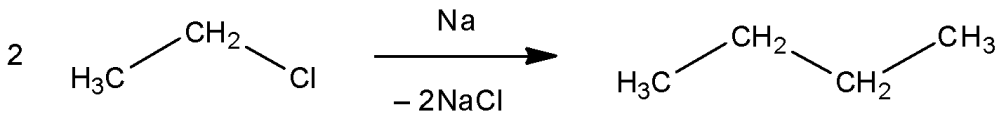
Синтез и получение

Природный газ – метан (до 95%)

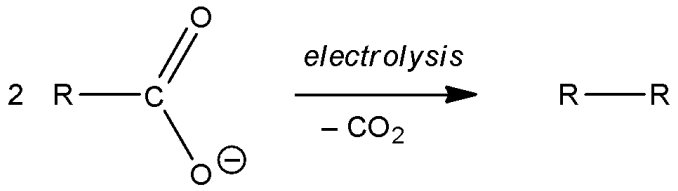
C_5-C_{40} – нефть

Крекинг – образование алканов с более короткой цепью и разветвлённых

Реакция Вюрца

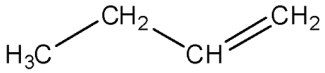


Электролиз солей органических кислот (реакция Кольбе)

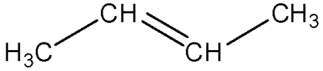


Алкены

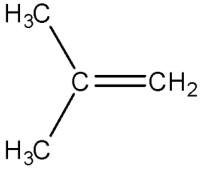
Соединения с общей формулой C_nH_{2n}, содержащие двойную углерод-углеродную связь. Гомологический ряд – этилен (этен) C_2H_4, пропилен (пропен) C_3H_6, бутилен (бутен) C_4H_8 etc. Бутилен и высшие гомологи обладают структурной и пространственной изомерией.



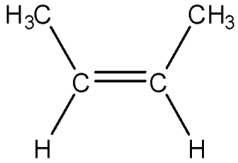
бутен-1



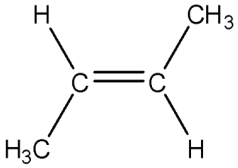
бутен-2



2-метил-пропен; изобутен



цис-2-бутен

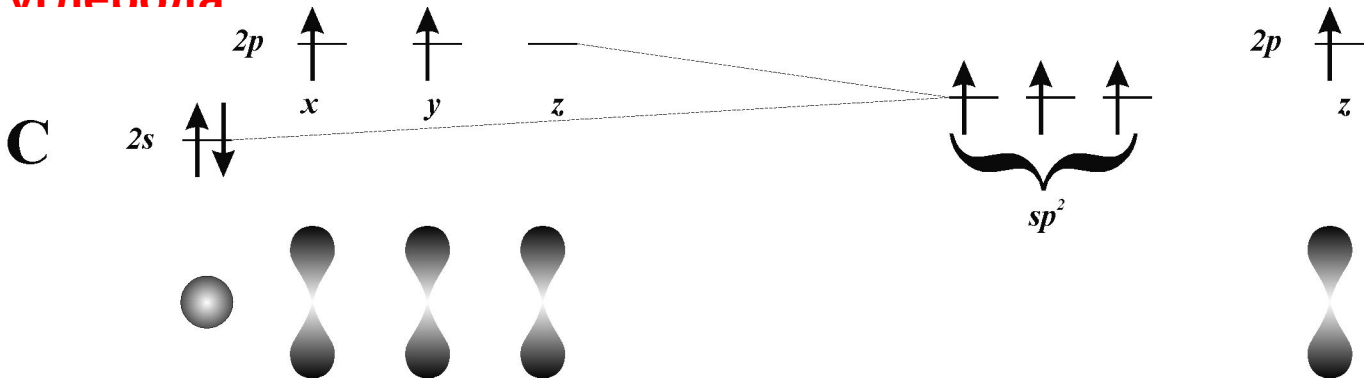


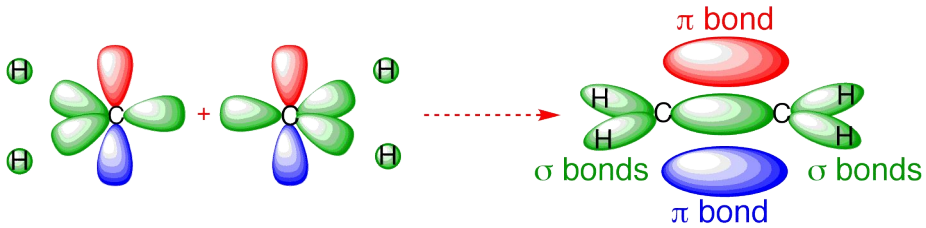
транс-2-бутен

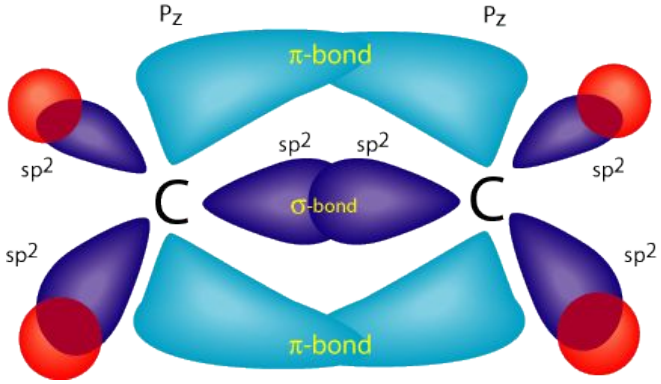
Алкен	Температура, °С	
	плавления	кипения
Этилен	–169	–104
Пропилен	–186	–47
1-бутен	–130	–6
Изобутилен	–140	–7
Цис-2-бутен	–139	4
Транс-2-бутен	–105	1

Строение алкенов

sp^2-гибридизация атома углерода



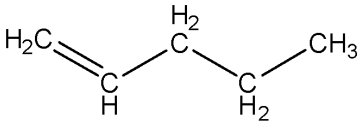


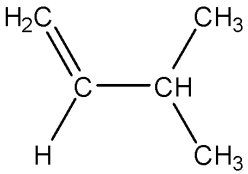


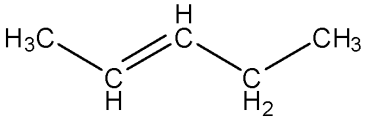
sp^2-орбитали лежат в плоскости молекулы, угол между ними составляет 120 °. Негибридизованные p-орбитали расположены над плоскостью молекулы, перекрывание этих орбиталей представляет собой π-связь.

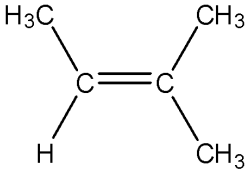
Изомерия и номенклатура

Структурная

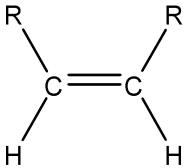


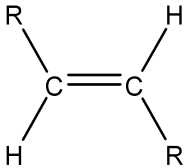






Пространственная

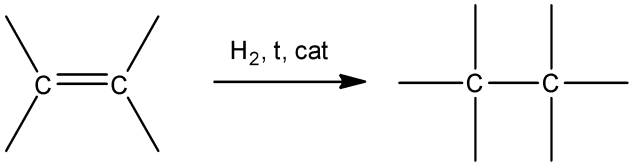




Химические свойства алкенов

Во многом обусловлены наличием двойной углерод-углеродной связи

Гидрирование



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

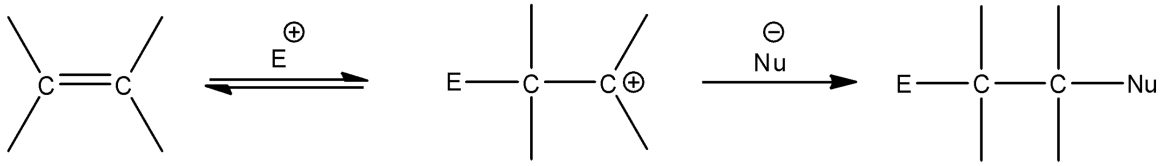
Чем больше степень замещения при двойной связи, тем устойчивее алкен. Устойчивость изменяется в ряду

$R_2C{=}CR_2 > R_2C{=}CHR > R_2C{=}CH_2 > RCH{=}CHR > RCH{=}CH_2 > CH_2{=}CH_2$

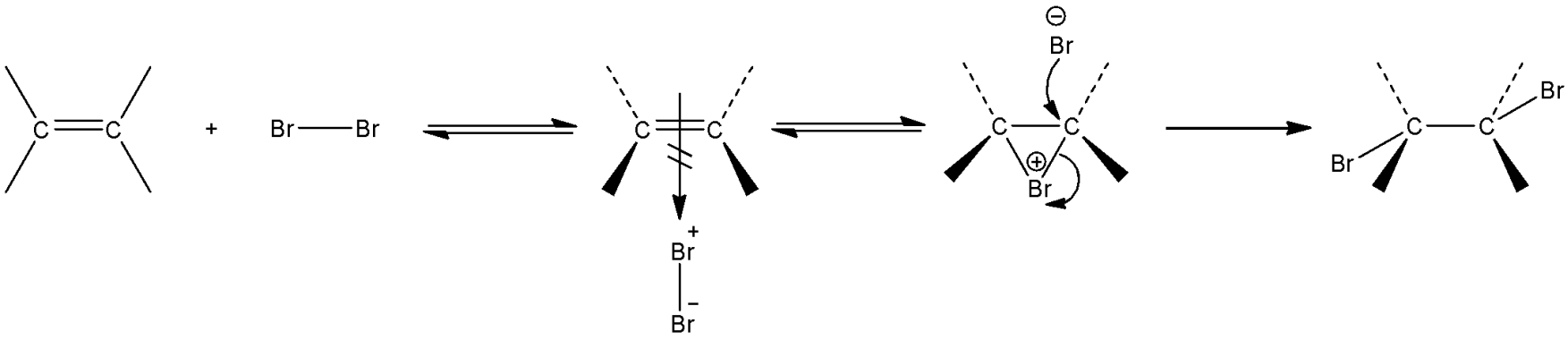
Электрофильное присоединение

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

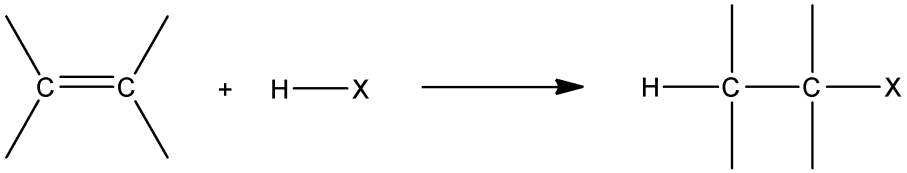
Эти реакции отличаются очень высокой селективностью (90-100%) и протекают по ионному механизму



Механизм реакции присоединения



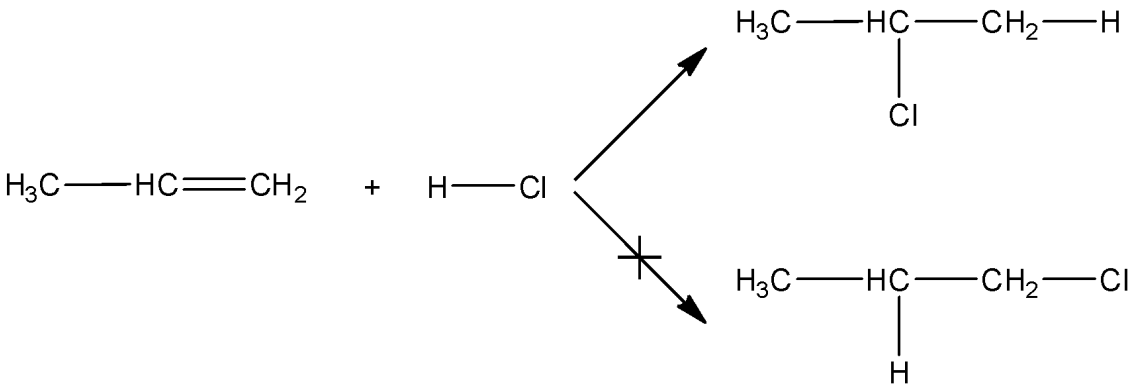
Гидрогалогенирование



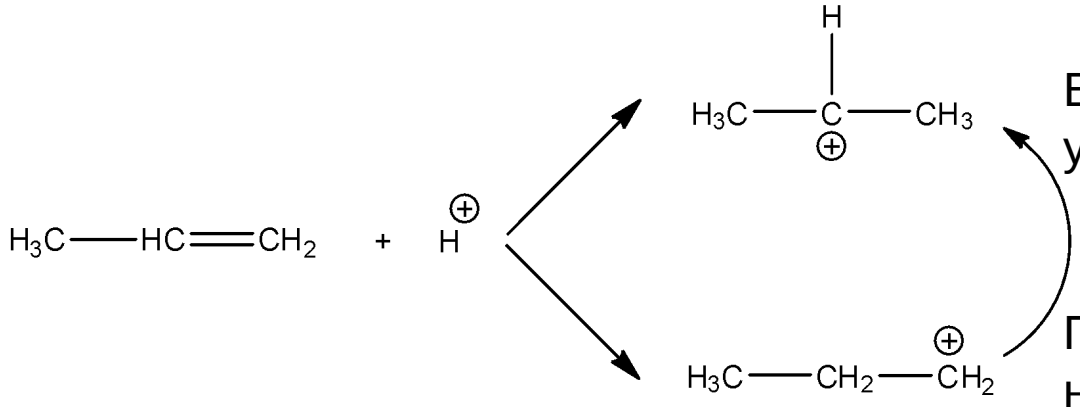
Реакция протекает по **правилу Марковникова**: присоединение идёт с образованием продукта, в котором водород присоединяется к наиболее замещённому атому углерода.

Это обусловлено стабильностью образующихся карбокатионов

Присоединение по правилу Марковникова



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



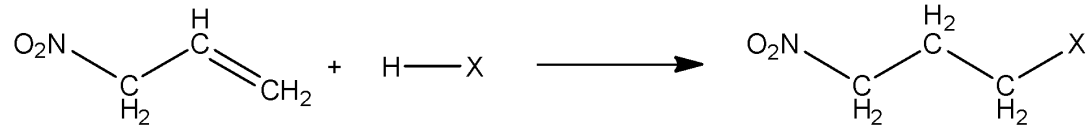
Вторичный карбокатион, более устойчив

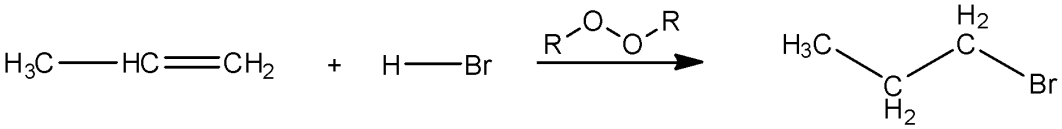
Первичный карбокатион, неустойчив, перегруппировывается

Устойчивость карбокатионов: третичный >> вторичный >> первичный

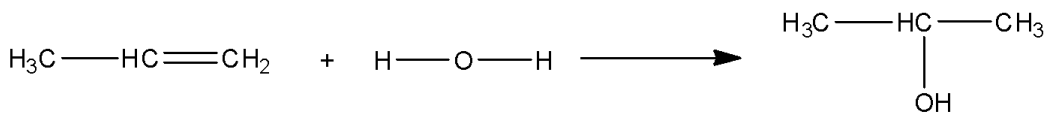
Алкены: свойства

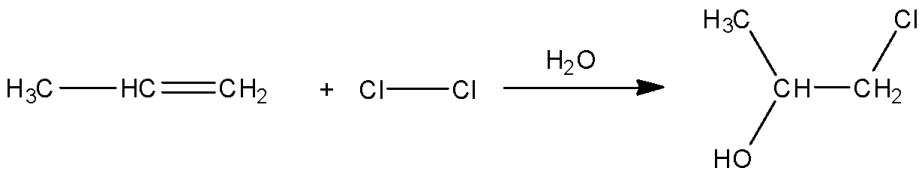
Присоединение против правила Марковникова происходит при наличии электроноацепторных групп (NO_2, CN, COOH etc.), а также в присутствии перекисей (для бромистого водорода) – перекисный эффект Хараша

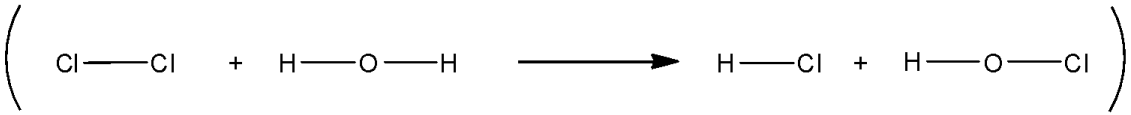




Гидратация (получение спиртов), образование галогенгидринов

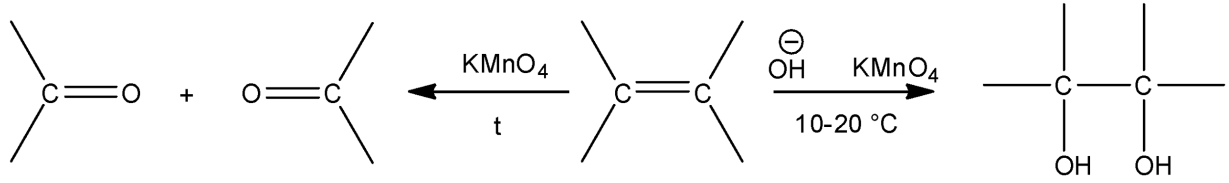




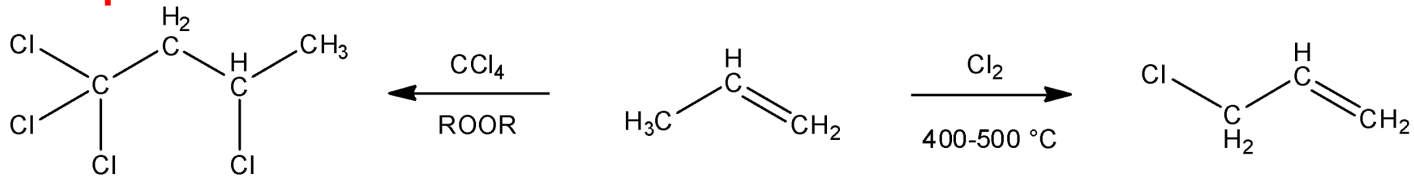


Алкены: свойства

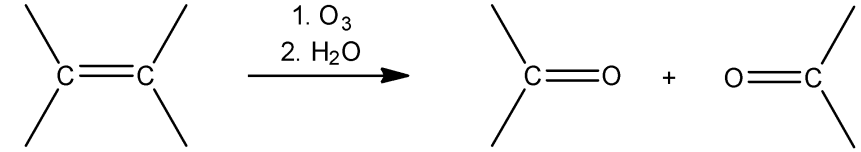
Окисление перманганатом (при 10 °С – реакция Вагнера)



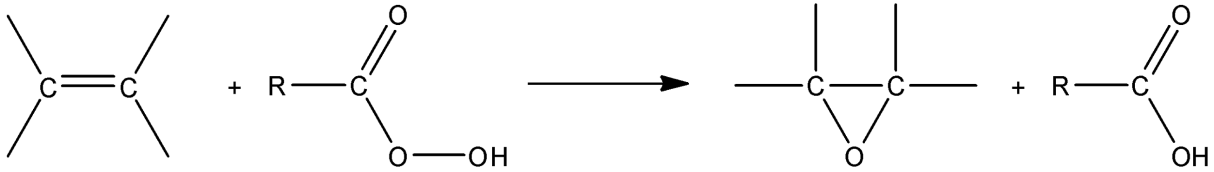
Радикальное замещение



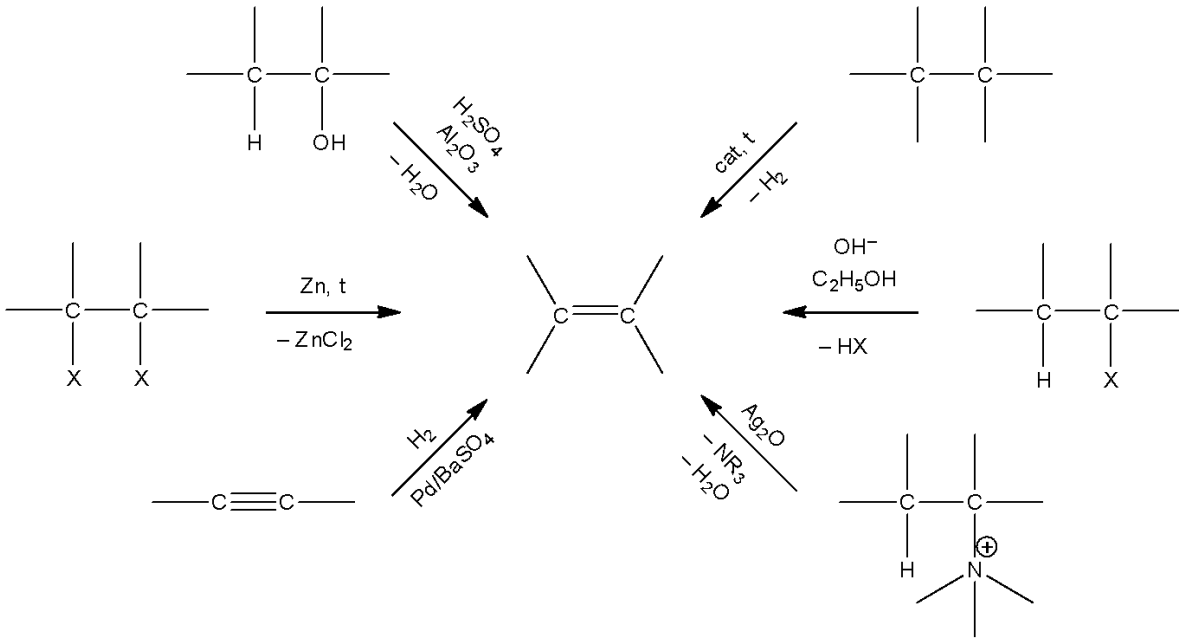
Озонирование



Реакция Прилежаева



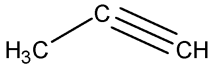
Алкены: синтез



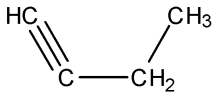
Алкины

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.

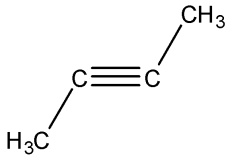
ацетилен



пропин



1-бутин

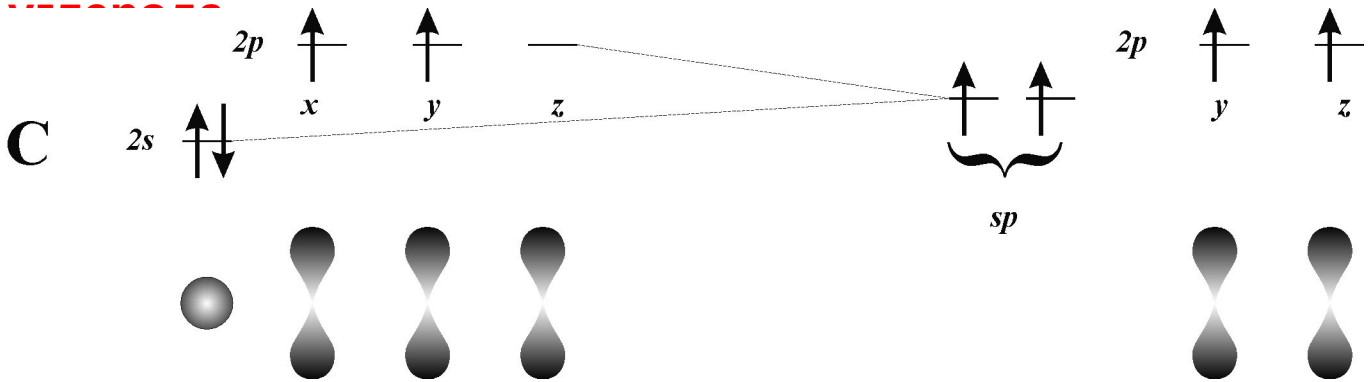


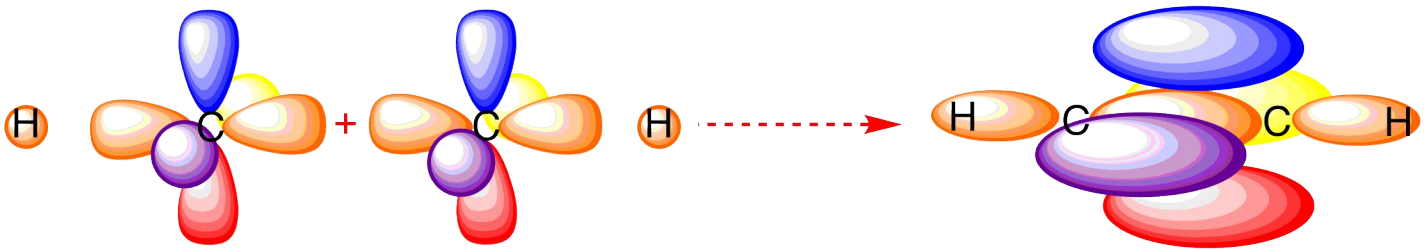
2-бутин

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

Строение алкинов

sp-гибридизация атома углерода

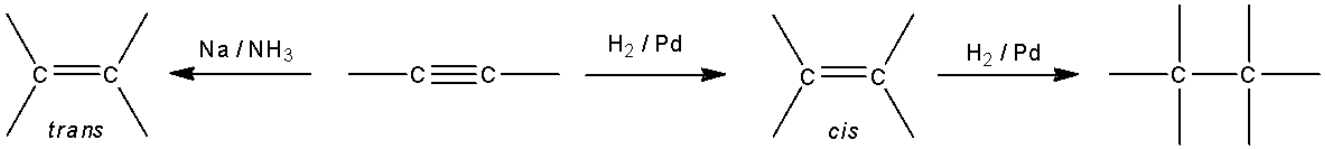




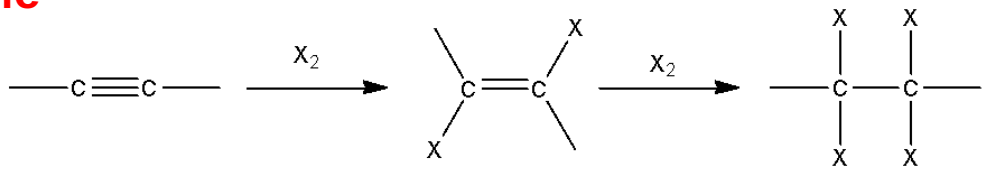
sp-орбитали имеют линейное строение, угол между ними составляет 180 °. Негибридизованные p-орбитали расположены над и под плоскостью молекулы, перекрывание этих орбиталей представляет собой две π-связи.

Химические свойства алкинов

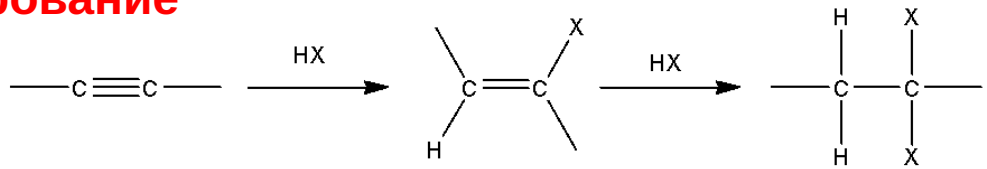
Гидрирование



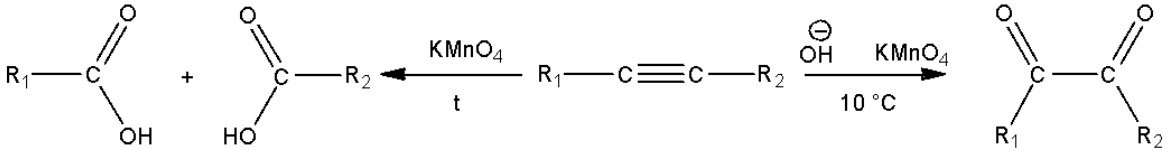
Галогенирование



Гидрогалогенирование

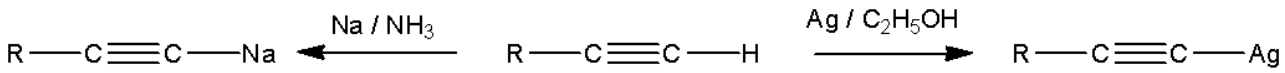


Окисление

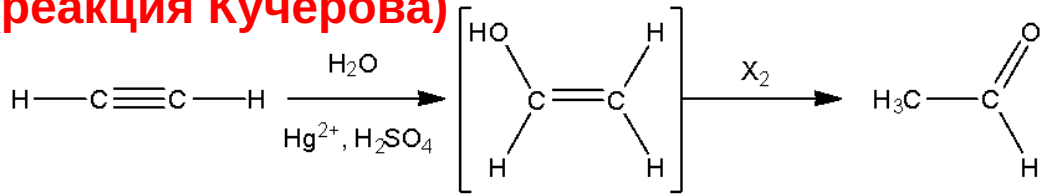


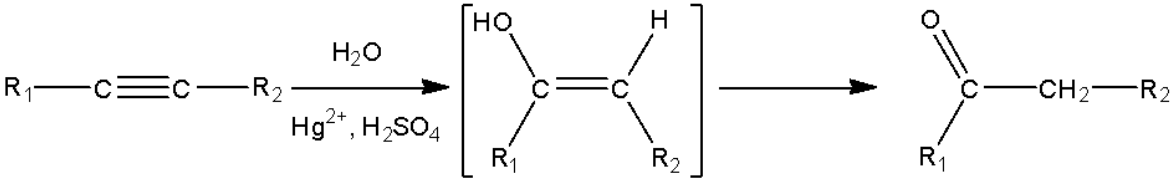
Химические свойства алкинов

Гидрирование

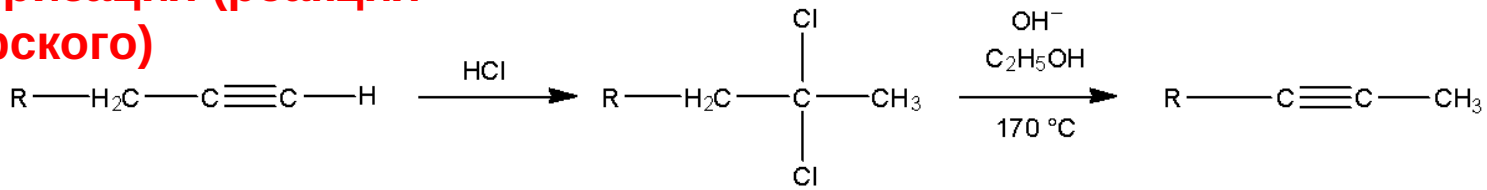


Гидратация (реакция Кучерова)

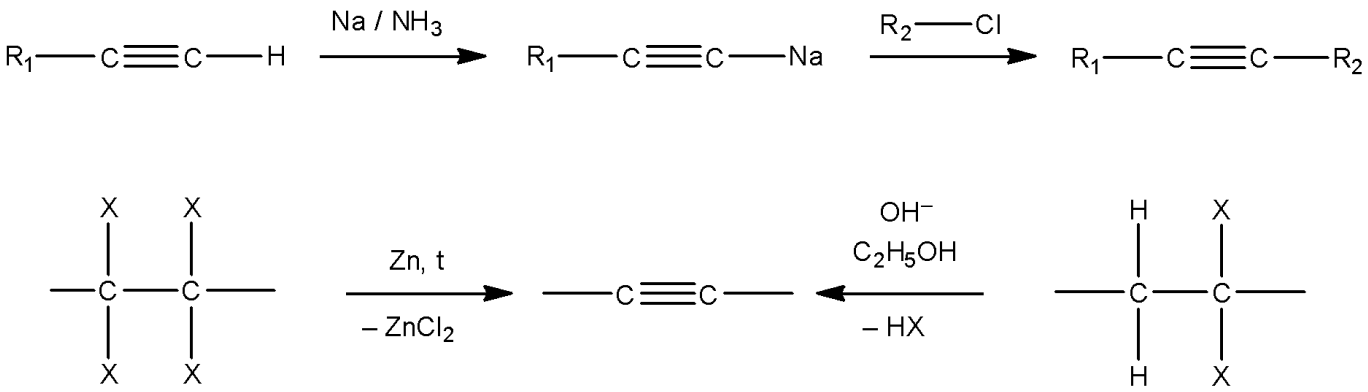




Изомеризация (реакция Фаворского)



Алкины: синтез

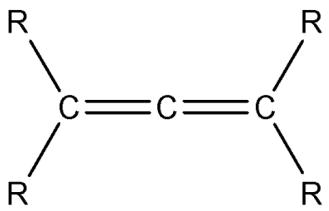


Ацетилен – из карбидов

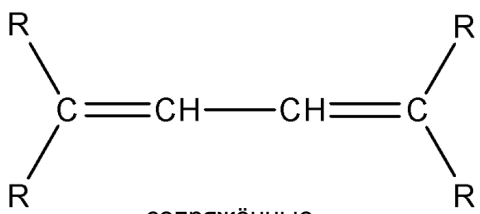
$CaC_2 + 2H_2O \rightarrow C_2H_2\uparrow + Ca(OH)_2\downarrow$

Диены

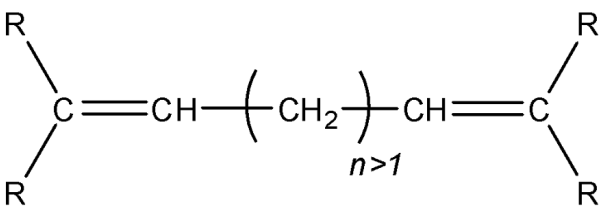
Соединения с общей формулой C_nH_{2n-2}, содержащие две двойных углерод-углеродных связи. Бывают кумулированные, сопряжённые и изолированные.



кумулированные



сопряжённые

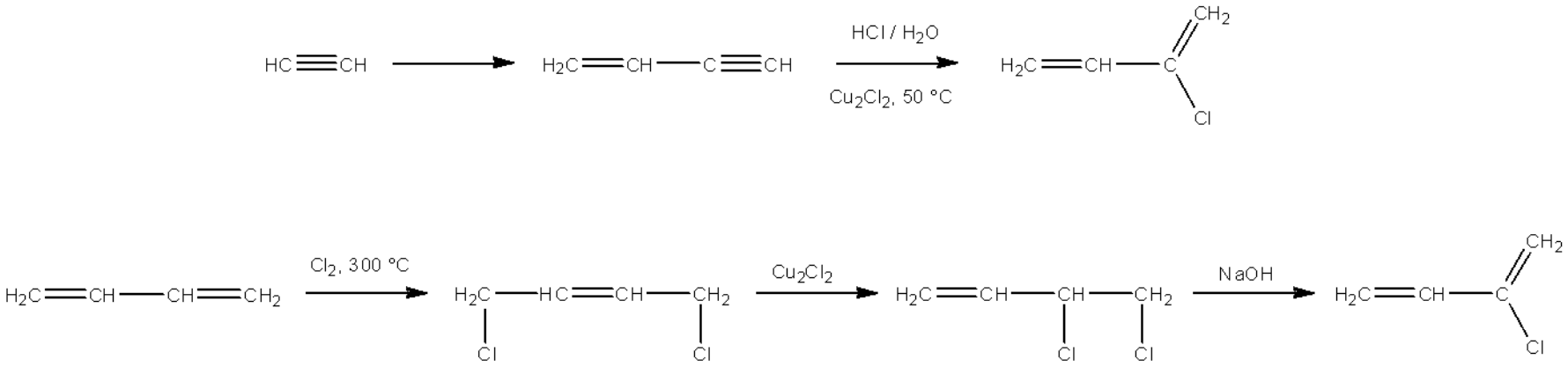


изолированные

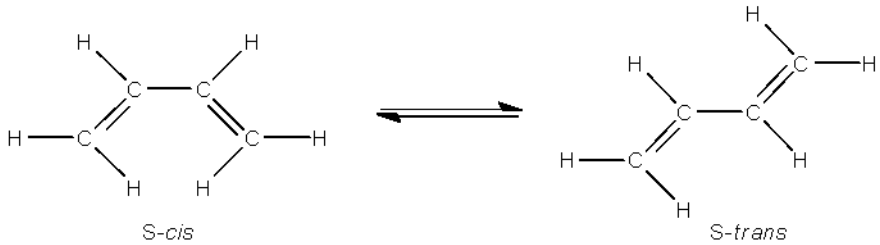
Доказательство сопряжения – по теплоте гидрирования

Методы синтеза диенов

Бутадиен-1,3 и изопрен в промышленности получают крекингом соответствующих фракций нефти (бутан-бутеновой и пентан-пентеновой) на катализаторах Cr_2O_3/Al_2O_3.

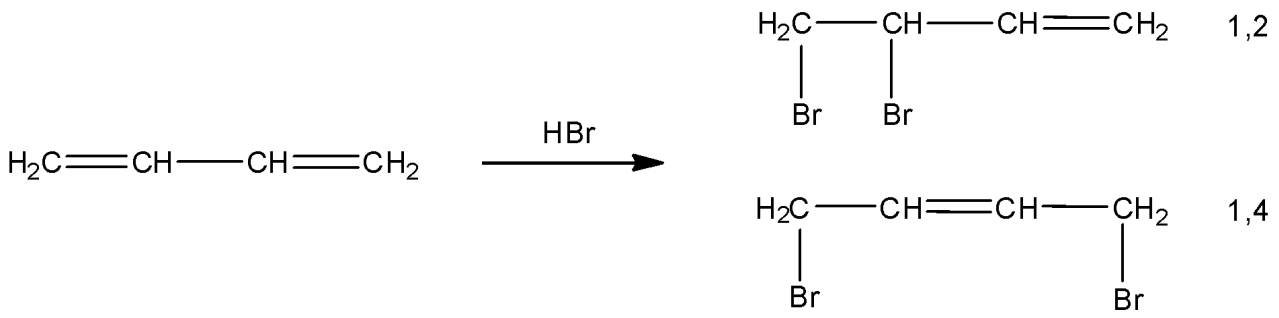


Планарные конформации бутадиена



Более устойчивой является S-транс-конформация

Химические свойства

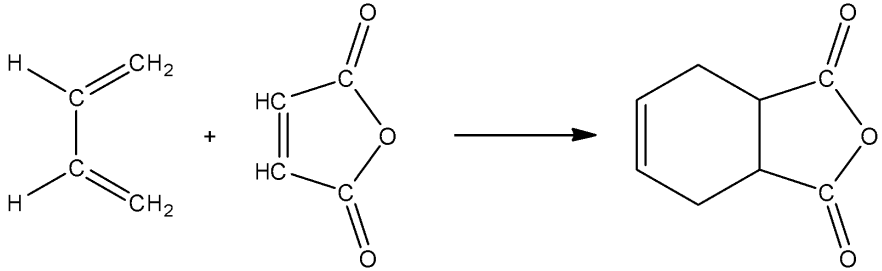


Соотношение продуктов реакции электрофильного присоединения (1,2 и 1,4) зависит от **температуры**

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

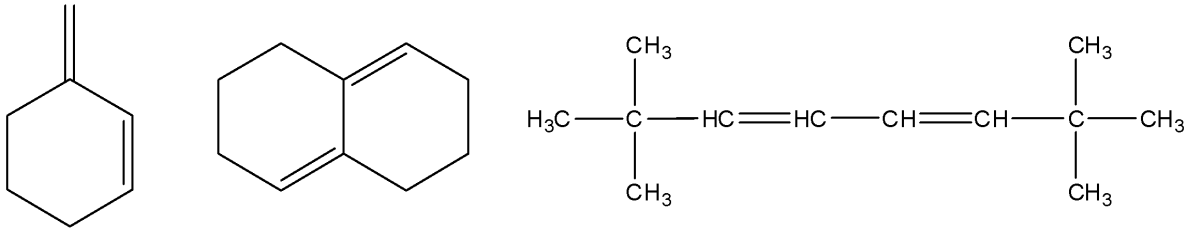
Реакция электрофильного присоединения к диенам **обратимая**

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 – CH_2=CH–X, где X – электроноакцепторная группа (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