

**МИНИСТЕРСТВО ПРОСВЕЩЕНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ЛУГАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»
(ФГБОУ ВО «ЛГПУ»)**

Кафедра химии и биохимии

**И. Н. Калашник
В. Д. Дяченко**

ХИМИЯ АКТИВИРОВАННЫХ ОЛЕФИНОВ

**Учебное пособие
к семинарским занятиям
для студентов очной формы обучения
по направлению подготовки 04.04.01 Химия**

2-е изд., перераб., доп. и испр.


КНИТА
Луганск
2023

УДК 547.313-188(072)

ББК 24.722р3

К17

Р е ц е н з е н т ы:

Пивовар А. К.

– заведующий кафедрой химии ФГБОУ ВО «Луганский государственный аграрный университет имени К. Е. Ворошилова», кандидат биологических наук, доцент, почетный профессор;

Сараева Т. А.

– доцент кафедры химии и биохимии ФГБОУ ВО «ЛГПУ», кандидат химических наук, доцент;

Полупаненко Е. Г.

– доцент кафедры химии и биохимии ФГБОУ ВО «ЛГПУ», кандидат педагогических наук, доцент.

Калашник, И. Н., Дяченко, В. Д.

К17 Химия активированных олефинов : учебное пособие / И. Н. Калашник, В. Д. Дяченко. – 2-е изд., перераб., доп. и испр. – ФГБОУ ВО «ЛГПУ». – Луганск : Книта, 2023. – 88 с.

В учебном пособии изложена система знаний по вопросам строения, структуры, физико-химических, химических свойств и способов получения олефинов и их активированных производных.

Данное издание структурировано в соответствии с учебной программой дисциплины «Химия активированных олефинов» для студентов очной формы обучения по направлению подготовки 04.04.01 Химия и предназначено для семинарских занятий и выполнения самостоятельных работ.

УДК 547.313-188(072)

ББК 24.722р3

Рекомендовано Учебно-методическим советом ФГБОУ ВО «ЛГПУ» в качестве учебного пособия для студентов очной формы обучения, обучающихся по направлению подготовки 04.04.01 Химия (протокол № 5 от 20.12.2023 г.)

© Калашник И. Н., Дяченко В. Д., 2023

© ФГБОУ ВО «ЛГПУ», 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	4
Семинарское занятие № 1. Введение в химию активированных олефинов	5
Семинарское занятие № 2. Номенклатура и физические свойства алкенов	8
Семинарские занятия № 3–4. Химические свойства алкенов: реакции, сопровождающиеся разрывом π -связи. Реакции электрофильного присоединения по двойной связи алкенов	12
Семинарское занятие № 5. Реакции радикального разрыва двойной связи. Реакции алкенов, катализируемые комплексами переходных металлов	24
Семинарское занятие № 6. Окисление алкенов с сохранением углеродного скелета. Окисление алкенов с разрывом двойной связи	30
Семинарское занятие № 7. Гидрирование алкенов	36
Семинарское занятие № 8. Химические свойства алкенов: реакции, при которых π -связь сохраняется	40
Семинарское занятие № 9. Диены. Алкены	45
Семинарское занятие № 10. Сопряженные диены	52
Семинарское занятие № 11. Реакции полимеризации	59
Семинарское занятие № 12. Получение алкенов	62
Семинарское занятие № 13. Олефины с активированной двойной связью	67
Семинарское занятие № 14. Ненасыщенные карбонильные соединения и кислоты	72
Семинарское занятие № 15. Циклоалкены	78
Перечень тем рефератов	84
Заключение	85
Рекомендуемая литература	86
Для заметок	88

Введение

Изучение химии активированных олефинов студентами специальности 04.04.01 Химия предусматривает создание системы знаний по вопросам строения, структуры, физико-химических свойств и способов получения олефинов и их активированных производных. Курс базируется на знаниях основных законов и теорий химии, материале неорганической, органической и аналитической химии и носит обобщающий и углубленный характер.

Представленное учебное пособие направлено на организацию подготовки студентов к семинарским занятиям и самостоятельной работе по спецкурсу «Химия активированных олефинов».

Учебное пособие содержит 15 семинарских занятий, каждое из которых имеет следующую структуру: 1) перечень программных вопросов; 2) теоретический материал по темам; 3) указания по подготовке к проведению экспериментальных задач; 4) задания для самостоятельной работы.

Порядок подготовки и оформления семинарского занятия и заданий для самостоятельной работы следующий: изучить программные вопросы по соответствующей теме, используя рекомендованную литературу; выполнить упражнения и предоставить письменные ответы на задания для самостоятельной работы; сделать выводы по теме.

Порядок подготовки и оформления экспериментальных задач следующий: 1) записать в лабораторном журнале краткое содержание исследований, которые предполагается выполнить; 2) выполнить опыты во время занятия; 3) записать соответствующие наблюдения, составить необходимые уравнения реакций; 4) сделать выводы.

Формы контроля – теоретические коллоквиумы, решение задач, проверка заданий для самостоятельной работы, письменные контрольные работы, групповая (собеседование по подготовке к выполнению задач-опытов); индивидуальная (защита выполненных экспериментальных задач); письменное представление результатов опытов.

Семинарское занятие № 1

Введение в химию активированных олефинов (2 ч)

Программные вопросы

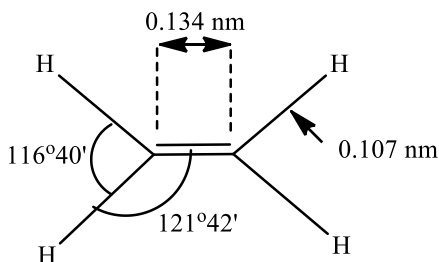
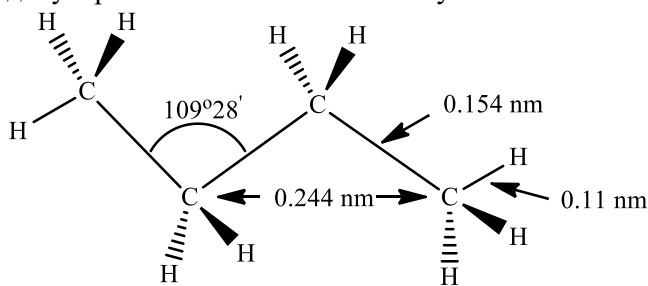
Общие положения теоретической органической химии: основное и возбужденное состояние атома углерода, гибридизация, типы гибридизации, энергия связи, двойная связь. Значения валентных углов при двойной связи, длина связей C–C, C=C, C–H. Отличие параметров двойной связи от параметров одинарной связи. Тетрагональная и тригональная гибридизация атома углерода: сравнение пространственного строения, электроотрицательности. σ - и π -Связь: сравнение энергии, длины, распределения электронной плотности, полярности и поляризуемости. Изомерия олефинов: а) изомерия углеродного скелета; б) изомерия положения двойной связи; в) геометрическая изомерия, обусловленная пространственным расположением заместителей относительно плоскости двойной связи. Понятие π -диастереомерии. *Цис*-, *транс*-изомерия. Причина существования геометрической изомерии. *E*, *Z*-изомерия, принцип старшинства (приоритетности) Кана-Ингольда-Прелога. Различие в свойствах геометрических изомеров.

Литература: 1, 2, 9, 11, 12, 18, 19.

Теоретическая подготовка

Типичным представителем олефинов является этилен. Молекула этилена плоская с валентными углами, близкими к 120° . Это соответствует sp^2 -гибридизации обоих атомов углерода. В рамках модели гибридных орбиталей связи C–H образуются путем перекрывания sp^2 -гибридных АО углерода и $1s$ -орбитали водорода. Связь C–H в этилене ($1,076 \text{ \AA}$, 108 ккал/моль) короче и прочнее связи C–H в этане ($1,095 \text{ \AA}$, 98 ккал/моль), который образован перекрыванием sp^3 -гибридной орбитали углерода и $1s$ -орбитали водорода. Это означает, что sp^2 -орбиталь более короткая и более электроотрицательная по отношению к sp^3 -орбитали атома углерода. σ -Связь двух атомов углерода в этилене образуется за счет перекрывания двух

эквивалентных sp^2 -гибридных орбиталей каждого из атомов углерода, тогда как π -связь появляется при перекрывании двух негибридных p_z -орбиталей каждого из атомов углерода. Эти орбитали параллельны, что обеспечивает их максимальное перекрывание. π -Связь обладает плоскостью симметрии, перпендикулярной плоскости всей молекулы этилена:



Суммарное распределение электронной плотности σ - и π -связей между атомами углерода в этилене сильно отличается от того, которое можно представить на основе только σ -связи или только π -связи. Вращение вокруг углерод-углеродной связи должно сопровождаться нарушением перекрывания p_z -орбиталей и, поэтому, энергетический барьер для такого вращения должен быть достаточно высоким.

Z , E -номенклатура алкенов является более универсальной, чем *цис*-, *транс*- номенклатура. Она позволяет однозначно относить алкены к E - или Z -ряду при любом наборе заместителей при двойной связи.

Основные понятия темы

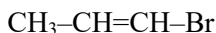
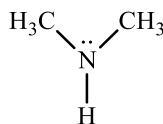
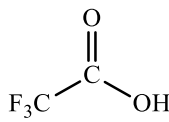
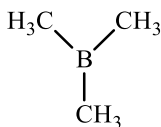
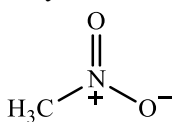
Энергия связи – (для двухатомной молекулы) – энергия диссоциации ее на атомы в основном состоянии, в многоатомных – часть общей энергии связывания в молекуле, приходящейся на данную связь; определяется опосредованно. Так, для метана энергия связи C–H равна 1/4 энтальпии реакции $\text{CH}_4 = \text{C} + 4\text{H}$ при условии, что все реагенты находятся в газовом состоянии.

Двойная связь – кратная химическая связь, образованная двумя парами валентных электронов, из которых одна занимает связывающую молекулярную σ -орбиталь, а вторая связывающую молекулярную π -орбиталь. Вращение вокруг таких связей затруднено, поэтому у этилена наблюдается геометрическая изомерия.

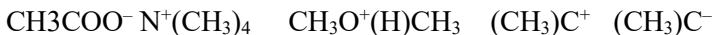
Электроотрицательность – присущая элементу способность притягивать электроны при образовании химической связи, зависящая от природы элемента и его валентного состояния.

Задания для самостоятельной работы

1. Укажите тип гибридизации каждого из атомов в следующих соединениях:



2. Нарисуйте пространственное строение частиц, учитывая, что значения валентных углов объясняются с точки зрения теории гибридизации. Покажите образование сопряжённых связей.



3. Напишите структурные формулы всех возможных изомерных алкенов состава C_5H_{10} , в том числе геометрических изомеров. Назовите их по систематической (IUPAC) и рациональной номенклатуре.

4. Напишите формулы *E*- и *Z*- изомеров 5-метилгептен-4-ина-2; 3-этилгексен-2-ина-5; 2-бром-1-хлорбутена-1 и 1-бром-1-хлорбутена-1.

Семинарское занятие № 2 Номенклатура и физические свойства алкенов (2 ч)

Программные вопросы

Рациональная, историческая и систематическая номенклатура алкенов. Радикалы алкенов и их названия. Физические свойства углеводородов ряда этилена. Причины большей термодинамической стабильности *транс*-изомеров по сравнению с *цис*-изомерами. Сравнение температуры кипения и температуры плавления *цис*- и *транс*-изомеров, алкенов с нормальным строением и их разветвленных изомеров. Дипольный момент μ различных алкенов. Растворимость алкенов в воде. Растворимость алкенов в растворах солей *d*-металлов. Закономерности в изменении температур кипения и плавления, плотности в гомологическом ряду алкенов. Полярность двойной связи различных олефинов, поляризуемость и нуклеофильность π -связи. Спектральные методы определения строения органических соединений, в частности, ИК-спектроскопия. Валентные и деформационные колебания, зависимость частоты колебания от типа атомов и вида связи. Характерные и характеристические полосы поглощения валентных и деформационных колебаний. Область «отпечатков пальцев». ЯМР 1H спектроскопия.

Литература: 1, 2, 8, 9, 12, 16, 17.

Теоретическая подготовка

Термодинамически *транс*-бутен-2 примерно на 1 ккал/моль стабильнее, чем *цис*-изомер. Для других ациклических алкенов наблюдается аналогичная

закономерность и *транс*-изомер оказывается более стабильным изомером. Меньшая стабильность *цис*-изомера объясняется стерическими причинами, а именно, взаимным отталкиванием алкильных заместителей, находящихся по одну сторону двойной связи.

Одним из эффективных методов идентификации соединений с двойной связью является инфракрасная спектроскопия. Поглощение электромагнитных волн в ИК части спектра ($4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$) связано с возбуждением колебательных состояний атомов. Поглощенная энергия расходуется на возбуждение колебательных уровней или превращается в кинетическую энергию молекулы. К основным типам колебаний относятся валентные ν (колебания атомов вдоль связи) и деформационные δ (колебания, связанные с изменением валентных углов). Для появления деформационных колебаний необходимо затратить меньшую энергию, чем для валентных, поэтому они имеют меньшую частоту. В свою очередь, частота ν определяется массой атомов и энергией связи. Увеличение массы уменьшает частоту. Увеличение энергии связи повышает частоту.

В ИК-спектрах алкенов появляются характеристические полосы поглощения двойной углерод–углеродной связи: валентные колебания C=C-группы проявляются в области от 1680 до 1620 см^{-1} (симметричные алкены могут не иметь в спектре соответствующей полосы), а деформационные – в области $1000\text{--}700\text{ см}^{-1}$. Валентные колебания связи C–H (в винильном фрагменте) наблюдаются в области 3150 см^{-1} .

Основные понятия темы

Диастереомеры – стереоизомеры, которые отличаются конфигурацией элементов асимметрии, но не являются парой оптических антиподов (не являются энантиомерами). Сюда относятся стереоизомеры с несколькими хиральными центрами, часть которых имеет одинаковую абсолютную конфигурацию. В общем случае – это молекулы одинакового строения, но отличающихся по какой-либо скалярной характеристике, важнейшей из которых является межъядерное расстояние

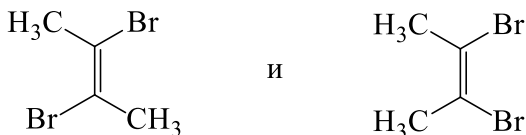
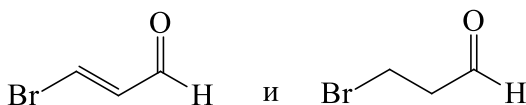
выбранной пары групп атомов (например, в паре *E*- и *Z*-изомеров). Есть σ - и π -диастереомеры: первые отличаются между собой по конфигурации хиральных частей в молекуле, а вторые являются такими же, что и геометрические изомеры. Диастереомеры имеют аналогичные, но не идентичные физические и химические свойства.

Геометрическая изомерия – тип диастереоизомерии, заключающийся в разной пространственной направленности связей в молекулах, в частности у кратных связей или малых циклов, вокруг которых невозможно свободное вращение, ведущее к возникновению *цис*- и *транс*-изомеров.

Задания для самостоятельной работы

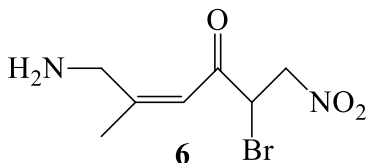
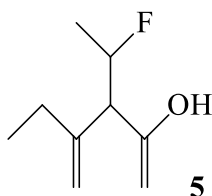
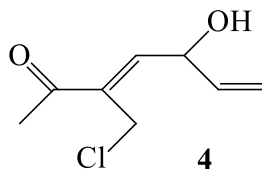
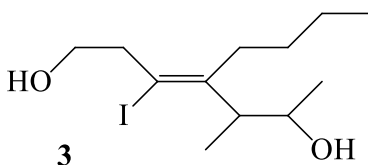
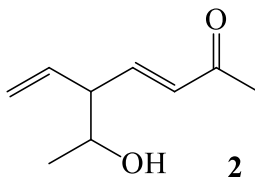
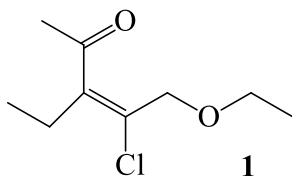
1. Отличаются ли геометрические изомеры по температурам кипения, плавления, плотности, дипольным моментам? Дайте объяснение.

2. Укажите, какое соединение из приведенных пар имеет больший дипольный момент.



3. Дипольные моменты *цис*- и *транс*- дихлорэтилена равны 1,89 и 0,00 Д соответственно. Объясните разницу.

4. Назовите приведенные ниже соединения по систематической номенклатуре:



5. Напишите структурные формулы указанных соединений:

- а) (*E*)-3-изо-пропил-4-хлоргексен-3-он-2;
- б) (*Z*)-4-амино-2-винилпентен-2-овая кислота;
- в) (*Z*)-4-амино-3-пропаргилпентен-3-он-2;
- г) 5-аллил-2-гидроксигептин-3-диовая кислота.

6. Напишите структурные формулы следующих соединений:

- а) (*E*)-3-бром-4-трет-бутил-5,6-диметилундецен-2;
- б) (*Z*)-2-хлор-2-этилпентен-3-овая кислота;
- в) (*Z,Z*)-цис-2-бром-5-изопропилоктадиен-2,4;
- г) (*E*)-3,4-диизопропил-2-метилгептен-3;
- д) 2-бром-4-этилгекс-1-енон-3;
- е) (*E*)-транс-1-амино-2-метоксипентадиен-2,4.

7. Назовите следующие соединения по систематической номенклатуре:

- а) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{NH}_2$;
- б) $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}(\text{OH})-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$;

- в) $\text{CH}_3\text{--CH=CH--CH}_2\text{--NO}_2$;
г) $\text{C}_2\text{H}_5\text{--CH(CH}_3\text{)--C=C(C}_2\text{H}_5\text{)--CHF--C}\equiv\text{C--C}_2\text{H}_5$.
8. Сколько геометрических изомеров имеет:
а) гексадиен-2,4; б) гептадиен-2,4; в) октадиен-2,6;
г) декадиен-18?

Семинарские занятия № 3–4

Химические свойства алкенов: реакции, сопровождающиеся разрывом π -связи. Реакции электрофильного присоединения по двойной связи алкенов (4 ч)

Программные вопросы

Три механизма Ad_E к алкенам. Галогенирование алкенов. Сопреженное электрофильное присоединение. Стабильность карбокатионов и региоселективность присоединения реагентов типа HX (галогеноводородов, несимметричных галогенов, воды). Направление атаки электрофила. Правило Марковникова. Перегруппировки при гидрогалогенировании. Полимеризация изобутилена в концентрированной и 60%-й H_2SO_4 .

Литература: 3, 5, 6–10, 14, 15.

Теоретическая подготовка

Как известно, двойная углерод–углеродная связь состоит из сильной σ -связи и более слабой π -связи. Пара электронов на π -орбитали более подвижна, менее прочно удерживается ядрами атомов углерода и, следовательно, легче поляризуется, чем электроны σ -связи, что приводит к характерной для таких ненасыщенных соединений реакционной способности.

С точки зрения теории молекулярных орбиталей можно сделать вывод о большей реакционной способности π -связи по сравнению с σ -связью. Рассмотрим молекулярные орбитали двойной связи $\text{C}=\text{C}$ этилена:

Связывающая π -орбиталь этилена имеет более высокую энергию, чем связывающая σ -орбиталь, и наоборот, разрыхляющая π^* -орбиталь этилена лежит ниже разрыхляющей σ^* -орбитали связи $\text{C}=\text{C}$. В обычных условиях σ^* - и π^* -орбитали этилена вакантны. Итак, граничными орбиталями, которые

определяют реакционную способность этилена и других алкенов, будут π -орбитали.

—————	σ^* – разрыхляющая орбиталь
—————	π^* – (НСМО) – разрыхляющая орбиталь
—↑↓—	π – (ВЗМО) – связывающая орбиталь
—↑↓—	σ – связывающая орбиталь
НСМО – низшая свободная молекулярная орбиталь;	
ВЗМО – высшая занятая молекулярная орбиталь.	

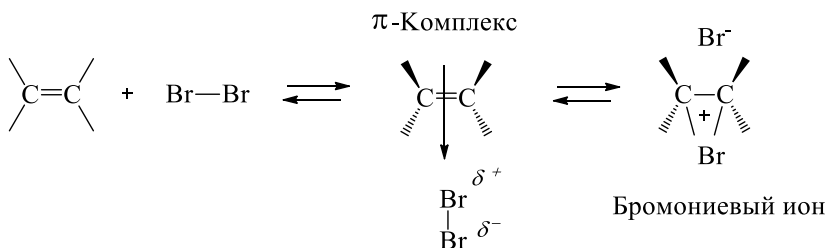
Поскольку в углерод–углеродной двойной связи π -электроны пространственно наиболее доступны, естественно ожидать, что они должны экранировать молекулу от атаки нуклеофильными реагентами. Поэтому наиболее характерными реакциями двойной углерод–углеродной связи являются реакции, инициируемые электронодефицитными частицами, такими как X^+ и $X^\cdot$ (радикалы можно рассматривать как электронодефицитные частицы, поскольку они стремятся присоединить еще один электрон для образования связи), причем катионы индуцируют гетеролитическое, а радикалы – гомолитическое расщепление π -связи. Первое преобладает в полярных растворителях, а второе – в неполярных, особенно при воздействии света.

Алкены реагируют с бромом и хлором с образованием продуктов присоединения по двойной связи одной молекулы галогена с выходом близким к количественному. Фтор слишком активен и вызывает деструкцию алкенов.

Присоединение йода к алкенам в большинстве случаев является обратимой реакцией, равновесие которой смещено в сторону исходных реагентов.

Присоединение брома и хлора к алкенам происходит по ионному, а не радикальному механизму. Этот вывод следует из того, что скорость присоединения галогена зависит от облучения, присутствия кислорода и других реагентов, которые инициируют или тормозят радикальные процессы. Для этой реакции предложен механизм, который включает несколько последовательных стадий. На первой стадии происходит поляризация молекулы галогена под действием электронов π -связи. Атом галогена приобретает некоторый частичный

положительный заряд, образует с электронами π -связи нестабильный интермедиат – π -комплекс или комплекс с переносом заряда. Следует отметить, что в π -комплексе галоген не образует направленной связи с каким-либо конкретным атомом углерода, в этом комплексе просто реализуется донорно-акцепторное взаимодействие электронной пары π -связи как донора и галогена как акцептора.

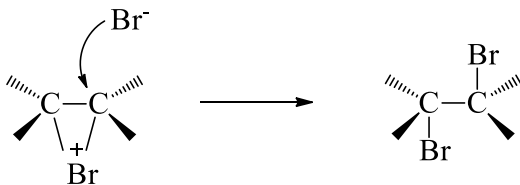


(Комплекс с переносом заряда – КПЗ)

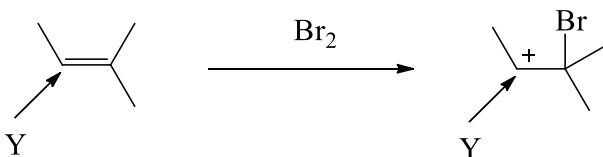
Далее π -комплекс превращается в циклический бромониевый ион. В процессе образования этого циклического катиона происходит гетеролитический разрыв связи Br–Br и вакантная p -орбиталь sp^2 -гибридизованного атома углерода перекрывается с p -орбиталью «неподеленной пары» электронов атома галогена, образуя циклический бромониевый ион.

На последней, третьей стадии анион брома как нуклеофильный агент атакует один из атомов углерода бромониевого иона. Нуклеофильная атака бромид-иона приводит к раскрытию трехчленного цикла и образованию вицинального дибромид. Эту стадию формально можно рассматривать как нуклеофильное замещение S_N^2 у атома углерода, где уходящей группой (нуклеофугом), является Br^+ .

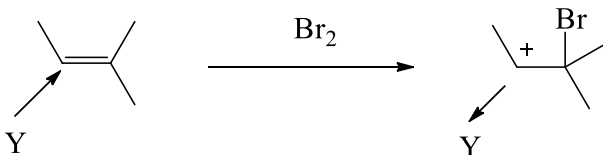
Образование продуктов присоединения с участием растворителя или какого-либо другого «внешнего» нуклеофильного агента называется реакцией сопряженного присоединения.



Интермедиат, образующийся в реакции присоединения брома, заряжен положительно.



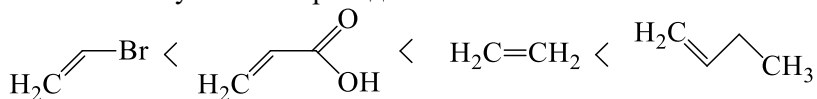
Стабильный интермедиат

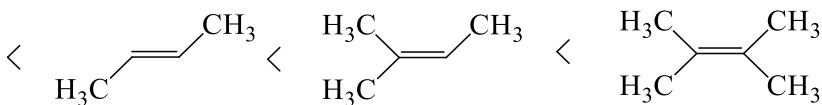


Дестабилизированный
интермедиат

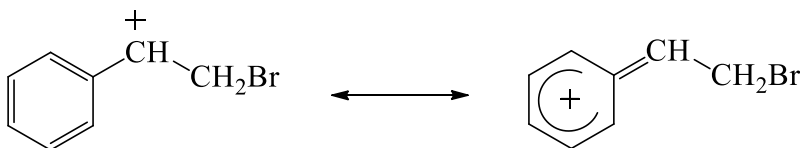
Поскольку он образуется на определяющей скорость стадии реакции, следовало бы ожидать, что и интермедиат, и переходное состояние, которое предшествует его образованию, могут быть стабилизированы электронодонорными заместителями, то есть такими заместителями, которые могли бы увеличить скорость электрофильного присоединения, а противоположный эффект наблюдался бы при наличии электроноакцепторных заместителей.

Относительные скорости реакций некоторых алкенов в аналогичных условиях приведены ниже:





Эти относительные скорости очень чувствительны к изменению условий реакции. Фенильная группа также значительно (в 4–10³ раза) увеличивает скорость электрофильного присоединения благодаря стабилизации, проявляющейся в промежуточном и переходном состоянии, что ему предшествует:



Основные понятия темы

Индуктивный эффект – поляризация химических связей за счет сдвига электронных пар, их образующих, в направлении более электроотрицательной группы. В молекуле индуктивный эффект передается через пространство и определяется электростатическими силами, действующими между взаимодействующими центрами.

Мезомерный эффект – внутримолекулярная поляризация сопряженной молекулярной системы, вызванная заместителем, p_π или π -орбитали которого перекрываются с π -МО¹ сопряженной системы. Отличительной особенностью мезомерного эффекта по сравнению с индуктивным эффектом является то, что он вызывает альтернирование электронной плотности в сопряженной цепи или кольце, к которому присоединен мезомерный заместитель. О электронодонорных заместителях с неподеленными электронными парами говорят, что они проявляют положительный мезомерный эффект, тогда как заместители с низшими свободными молекулярными

¹ π -МО – π - молекулярная орбиталь.

орбиталями (НСМО), с низким расположением, характеризуются отрицательным мезомерным эффектом.

Гиперконъюгация (сверхсопряжение) – взаимодействие σ -электронов связей С–Н с π -электронами системы сопряженных связей.



Орбиталь молекулярная – одноэлектронная волновая функция, описывающая движение электрона в эффективном поле ядер и других электронов молекулы как целого.

Орбиталь связующая молекулярная – молекулярная орбиталь, являющаяся линейной комбинацией атомных орбиталей, которой соответствует энергия меньшая, чем энергия каждой валентной атомной орбитали, входящей в состав комбинации; заполнение ее электроном ведет к появлению (укреплению) химической связи.

Орбиталь разрыхляющая – молекулярная орбиталь, линейная комбинация атомных орбиталей, с энергией, более высокой, чем энергия каждой валентной атомной орбитали, входящей в состав комбинации; заполнение ее электроном ослабляет имеющиеся химические связи.

Интермедиат – промежуточная молекулярная частица, время жизни которой превышает период молекулярного колебания, образующаяся в результате гомолиза, гетеролиза или присоединения реагентов во время превращения их в продукты реакции. Отличается высокой реакционной способностью, в определенных условиях может быть зафиксирована или даже выделена. Существенная разница между интермедиатом и переходным состоянием заключается в том, что в отличие от последнего, которому соответствует максимум энергии во время реакции, интермедиату отвечает на потенциальной кривой большая или меньшая впадина, поэтому и время жизни зависит от ее глубины.

Подготовка к выполнению экспериментальных задач

Задание 1. Реакция этилена с бромной водой

В штатив ставят пробирку с 2 мл бромной воды. Пробирку со смесью для получения этилена осторожно нагревают, следя за тем, чтобы вспенивающуюся жидкость не перебросило в хлоркальциевую трубку. Выделяющийся этилен пропускают через бромную воду, которая быстро обесцвечивается (качественная реакция на кратные связи).

Этилен реагирует с бромной водой по электрофильному механизму (Ad_E). Рассмотрите его. Какую роль в этой реакции играет вода?

Задание 2. Свойства жидких алкенов

Для опытов с жидкими ненасыщенными углеводородами можно использовать бензин или керосин: в них содержится некоторое количество смеси алкенов. Больше всего алкенов в крекинг-бензине. Если бензин (керосин) не бесцветный, его перегоняют, собирая бесцветный дистиллят в широких температурных пределах.

а) *бромирование ненасыщенных углеводородов. (Тяга!)*

В сухую пробирку наливают 1 мл ненасыщенных углеводородов и добавляют по каплям при встряхивании 3%-й раствор брома в четыреххлористом углероде. Если желтый цвет исчезает медленно, смесь осторожно подогревают в бане с горячей водой. К отверстию пробирки подносят влажную синюю лакмусовую бумагу и убеждаются, что её цвет неизменен.

Напишите уравнение реакции присоединения брома к 2-метилбутену-2 и рассмотрите её механизм (Ad_E). Рассчитайте, сколько граммов 3%-го раствора брома потребуется для бромирования 1 г 2-метилбутена-2.

б) *реакция алкенов с концентрированной серной кислотой.* В сухую пробирку наливают 1 мл ненасыщенных углеводородов, добавляют 1 мл концентрированной серной кислоты и взбалтывают смесь в течение нескольких минут. (Сначала осторожно!) Если смесь сильно разогревается, пробирку охлаждают водой. Слой алкена исчезает, смесь приобретает бурую окраску.

Напишите уравнение реакции образования

алкилсернистой кислоты и рассмотрите механизм (Ad_E) этой реакции (на примере 2-метилбутена-2).

Реакцию с концентрированной серной кислотой используют для очистки насыщенных углеводородов от примесей ненасыщенных углеводородов.

в) взаимодействие алкенов с концентрированной азотной кислотой. В сухую пробирку наливают 1 мл ненасыщенных углеводородов, добавляют 1 мл концентрированной азотной кислоты и осторожно перемешивают смесь. Когда реакция замедлится, реакционную смесь энергично встряхивают в течение нескольких минут. Смесь разогревается и становится бурой. Происходит образование сложной смеси продуктов осмоления.

Задание 3. Определение степени ненасыщенности жира

а) реакция с бромом. (Тяга!) В пробирку наливают 0,5 мл подсолнечного масла и 3 мл бромной воды. Содержимое пробирки энергично взбалтывают. Что происходит с бромной водой?

Для сравнения степени ненасыщенности растительного масла и животного жира поступают следующим образом. В одну пробирку наливают 2 капли подсолнечного масла, в другую – 2 капли растопленного животного жира (свиного сала, говяжьего или бараньего жира). Растворяют масло и жир, добавляя в пробирки по 1 мл четыреххлористого углерода. Затем подливают из бюретки 3%-й раствор брома в четыреххлористом углероде до тех пор, пока не появится устойчивое желтое окрашивание брома. Сравнивают количество раствора брома, потраченного на бромирование подсолнечного масла и животного жира, и делают вывод о степени ненасыщенности исследуемых жиров.

Напишите уравнение реакции бромирования триолеина.

б) определение йодного числа. Йодное число – это количество граммов йода, присоединяющееся к 100 г жира. Чем больше величина йодного числа, тем больше двойных связей находится в остатках высших кислот, входящих в состав триглицеридов (жира или масла). В коническую колбу вместимостью 50–100 мл наливают 10 мл 10%-го раствора

растительного масла в хлороформе, добавляют 2 капли 2%-го раствора крахмала, по каплям при энергичном встряхивании доливают из бюретки 0,05%-й спиртовой раствор йода до появления синей окраски (на поверхности смеси появляется синее кольцо). Рассчитайте йодное число взятого вами для опыта растительного масла.

Напишите уравнение реакции присоединения йода к стеародиолеину.

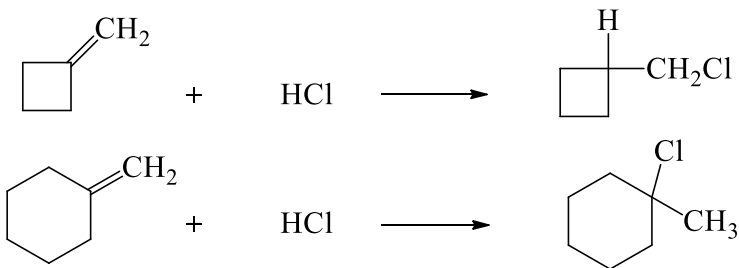
Задание 4. Получение 1,2-дибромэтана

В пробирку, помещенную в стакан с холодной водой, наливают 2 мл воды и вносят пипеткой 2–3 капли брома. (*Осторожно! Тяга!*) Затем пропускают в пробирку этилен (полученный в задании 1). Бурая окраска брома постепенно становится менее интенсивной. Этилен пропускают до полного обесцвечивания реакционной смеси. После окончания реакции на дне пробирки образуется бесцветная маслянистая капля 1,2-дибромэтана ($\rho = 2,18$). Каплю полученного продукта вносят стеклянной палочкой в пламя горелки и наблюдают окраску пламени.

Задания для самостоятельной работы

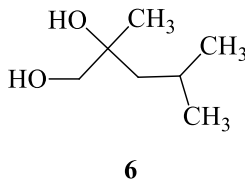
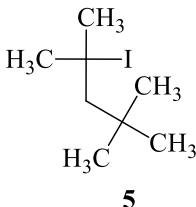
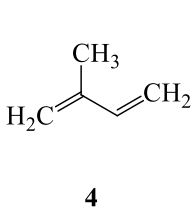
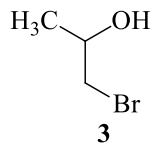
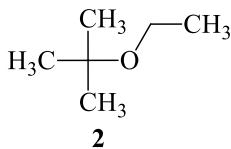
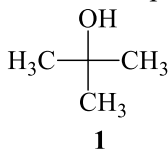
1. Объясните правило Марковникова на примере реакции присоединения хлористого йода (ICl) к триметилэтилену.
2. Объясните, почему алкены гидратируются в кислой среде и не гидратируются в водных растворах щелочей.
3. Напишите уравнение реакции изобутилена с водно-спиртовым раствором хлороводорода. Предложите объяснение этой реакции.
4. Предложите механизм реакции гипохлорирования изобутилена.
5. В результате реакции гидратации изопропилэтилена образуется смесь спиртов 3-метилбутанола-2 и 2-метилбутанола-2. Дайте объяснение.
6. Как идет присоединение хлороводорода к этилену, пропилену, изобутилену, хлорвинилу, трифторметилэтилену? Расположите их в порядке увеличения скорости реакции.
7. В условиях ионного присоединения наблюдаются

реакции:

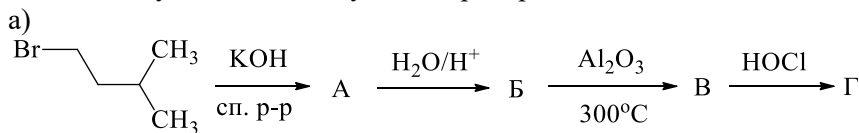


Дайте объяснение.

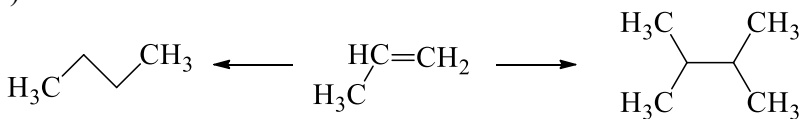
8. Синтезируйте следующие соединения, используя изобутан, этилен, пропилен и любые неорганические реагенты; оцените практическую необходимость выделения того или иного изомера.



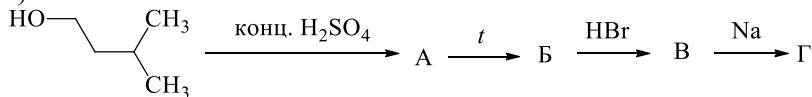
9. Осуществите следующие преобразования:



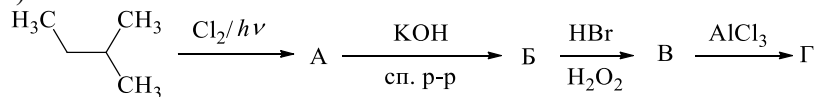
б)



в)



г)



10. Какой продукт образуется в результате бромирования цикlopентена? Рассмотрите механизм и пространственную направленность реакции.

11. Какие продукты образуются при взаимодействии пропилена и 2-метилпропена с хлороводородом? Какой из этих алкенов более активен в реакциях электрофильного присоединения? Дайте обоснование правилу Марковникова с учетом статического и динамического факторов.

12. Проведите последовательное присоединение 2 моль бромоводорода к пропиону. Какой продукт образуется в результате этих реакций?

13. Расположите в порядке увеличения скорости взаимодействия с HBr следующие соединения (ответ аргументируйте):

- этилен, пропилен, трифторметилэтилен, винилхлорид;
- 1-хлорбутен-1, бутен-1, бутен-2, 1-хлорбутен-2.

14. Напишите формулу основного продукта присоединения HBr к:

- дифторметилэтилену;
- 1-хлорбутену-1;
- 2-метилбутен-2-овой кислоте;
- метилвинилкетону;
- 3-бромпропену.

15. Укажите продукты реакции 2-хлорбутена-2 с бромом в присутствии хлорида лития.

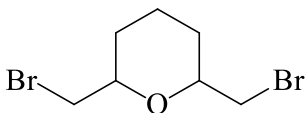
16. Какое строение (*Z*- или *E*-) имеет олефин $C_2H_5(CH_3)CC(CH_3)C_2H_5$, если при присоединении к нему брома получили оптически активный изомер?

17. При выдерживании тетраметилэтилена с каталитическим количеством H_3PO_4 образуется смесь 2,3-диметилбутена-1 (31%), 3,3-диметилбутена-1 (3%) и исходного 2,3-диметилбутена-2 (61%). Объясните данное явление.

18. При обработке 2,2-диметилпропанола-1 HBr образуется 2-бром-2-метилбутан. Приведите механизм его образования.

19. Какие продукты образуются при обработке бромом в четыреххлористом углеводе следующих соединений: а) (*E*)-бутена-3; б) (*Z*)-бутена-3; в) 3-метилциклогексена? Назовите полученные соединения, учитывая стереохимическую конфигурацию асимметричных атомов.

20. При обработке гептадиена-1,6 бромной водой образовалось вещество следующего строения:



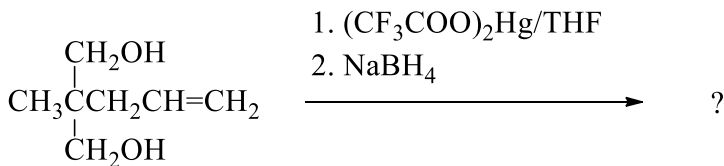
Предложите механизм реакции.

21. При обработке пентен-4-ола-1 бромом в CCl_4 образовалось вещество с брутто-формулой C_5H_9BrO . Напишите структурную формулу этого вещества и предложите возможный механизм ее образования.

22. Исходя из этилена, ацетилен, формальдегида, толуола и других необходимых реагентов, получите следующее соединение: $C_6H_5CH_2OCH_2CH_2C\equiv CCH_2CH_2OCH_2C_6H_5$.

23. Предложите химические средства преобразования *транс*-децена-5 в *цис*-децен-5.

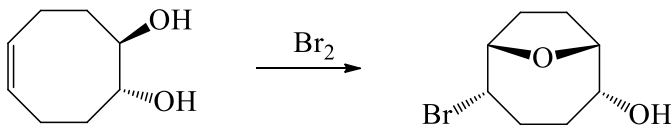
24. Предложите структурную формулу конечного продукта с брутто-формулой $C_7H_{14}O_2$ и механизм его образования:



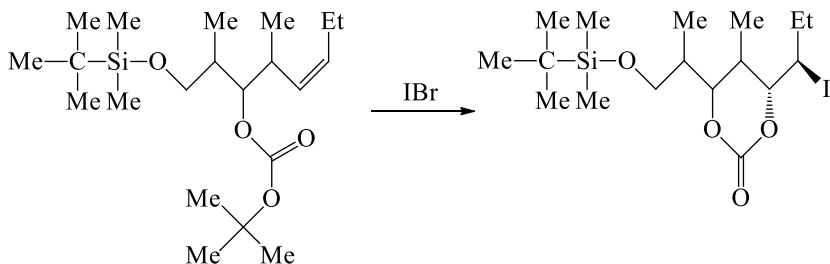
Сколько пространственных изомеров возможно для него?

25. Из бутена-1 и любых других необходимых реагентов получите пентин-1.

26. Предложите механизм реакции:



27. Предложите механизм реакции:



Семинарское занятие № 5

Реакции радикального разрыва двойной связи. Реакции алкенов, катализируемые комплексами переходных металлов (2 ч)

Программные вопросы

Полимеризация под действием пероксидов. Теломеризация. Гидробромирование по Харашу. Метатезис алкенов. Оксосинтез. Вакер-процесс. Полимеризация под действием катализатора Циглера-Натта.

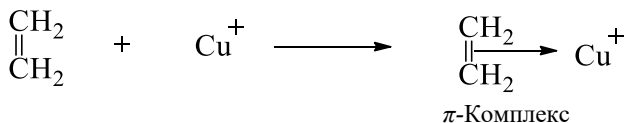
Литература: 3, 4, 6–10, 12, 13.

Теоретическая подготовка

В последние годы все больший размах приобретает использование комплексов переходных металлов в качестве катализаторов. Стало возможным осуществлять неизвестные ранее преобразования и успешно проводить те реакции, которые до этого не имели препаративного значения. Эта область органического синтеза приобрела практическое значение и получила название металлокомплексного катализа (МКК).

Рассмотрим некоторые реакции алкенов, катализируемые комплексами переходных металлов.

Ионы Cu^+ , Ag^+ , Ru^+ , Pd^+ , Pt^+ образуют особо прочные π -комплексы с соединениями, которые содержат двойную связь. В промышленности алкены из крекинг-газа выделяют с помощью раствора CuCl в аммиаке, а лучше – в этанолаmine.



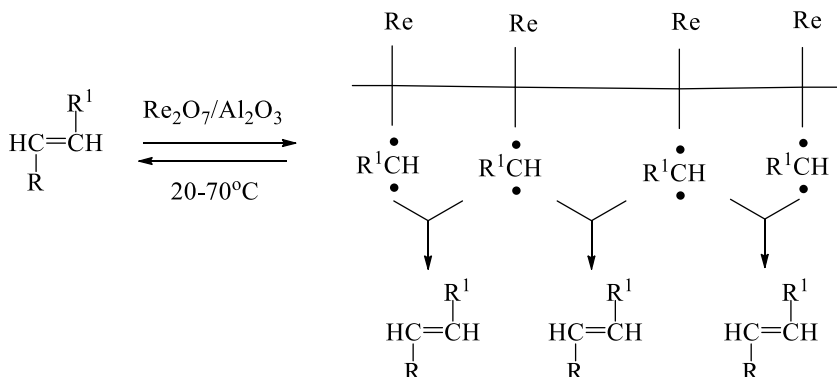
Сорбция осуществляется при повышенном давлении, десорбция – при низком.

Сравнительно недавно открыта интересная реакция диспропорционирования алкенов, которая названа метатезисом. В качестве катализаторов используют соединения некоторых переходных металлов, нанесенные на инертные носители (гетерогенные катализаторы, например $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$, или растворимые в органических соединениях комплексы переходных металлов [гомогенные катализаторы, например $\text{NbCl}_6\text{--Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$ или $\text{MoCl}_6\text{--Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$].

В настоящее время предполагают, что молекула алкена претерпевает на поверхности такого катализатора гомолиз обоих C--C -связей винильного фрагмента. Возможно, это вызвано взаимодействием соответствующих орбиталей атомов углерода с незаполненными орбиталями атома переходного металла.

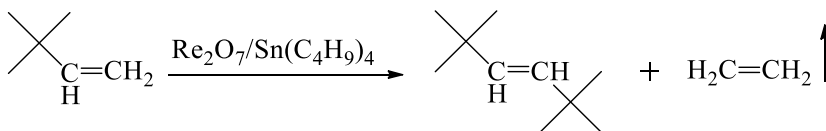
Образующиеся частицы содержат незаряженный атом

углерода с секстетом электронов на внешней электронной оболочке, эти частицы связаны на поверхности катализатора с атомом соответствующего металла (в этом случае они называются карбеноидами); встречаясь между собой, они дают продукты диспропорционирования:



Реакцию применяют в тех случаях, когда образующиеся алкены, или один из них труднодоступны и сильно различаются по температурам кипения (следовательно, легко разделяются).

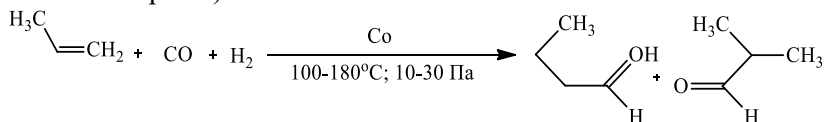
По этой причине такому диспропорционированию удобно подвергать α -алкены:



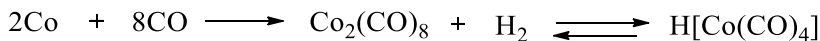
Одним из наиболее эффективных методов введения кислородсодержащих групп в алкены является синтез альдегидов из алкенов, оксида углерода и водорода, который катализируется переходными металлами. Реакцию проводят под давлением и при нагревании. В ходе преобразования образуются карбонилы соответствующих металлов, которые фактически и катализируют процесс.

Образовавшиеся альдегиды являются как бы продуктами

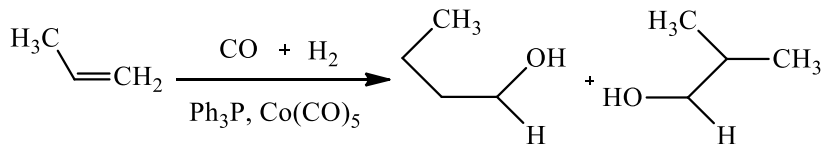
присоединения атома водорода и формильной группы к двойной связи алкена, поэтому процесс называют гидроформилированием. Иногда его также называют оксосинтезом. В качестве катализатора чаще всего используют кобальт. Суммарное уравнение реакции в случае пропилена выглядит так (из двух полученных продуктов основным является первый):



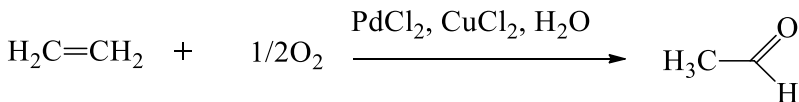
Считается, что в действительности каталитическим действием обладает тетракарбонилкобальтат водорода, который образуется при присоединении водорода к $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, образующегося в свою очередь из оксида углерода и металлического Co:



Использование в качестве катализатора комплекса пентакарбонила кобальта с трифенилфосфином дает возможность снизить давление с 10–30 до 1–2 МПа. Однако при этом происходит восстановление образовавшихся альдегидов и главными продуктами реакции становятся соответствующие спирты (в данном случае бутанол-1):



К реакциям рассматриваемого типа относится также окисление этилена в присутствии хлоридов палладия (II) и меди (II), приводящее к образованию ацетальдегида (так называемый вакер-процесс):



Большое практическое значение имеет полимеризация алкенов, которая катализируется комплексами переходных металлов. Среди последних наибольшее значение имеет катализатор Циглера-Натта, который получают из тетрахлорида титана и триэтилалюминия. Он нерастворимым в обычных растворителях и является волокнистым материалом, который действует как гетерогенный катализатор. К настоящему времени строение катализаторов этого типа точно не установлено.

Полимеризация этилена описанным выше способом приводит к образованию полиэтилена $[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]_n$. Полимеризация же пропилена показывает, что процесс проходит стереоселективно, то есть заместители (в рассматриваемом случае метильные группы) располагаются в полимерной цепи $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-]_n$ в строго определенном порядке (образуются полимеры с упорядоченной структурой – изотактические или синдиотактические). Это происходит потому, что катализатор, на котором формируется растущая углеродная цепь, является матрицей, которая определяет присоединение новой молекулы мономера.

Подготовка к выполнению экспериментального задания

Задание 1. Изомеризация олеиновой кислоты в элаидиновую

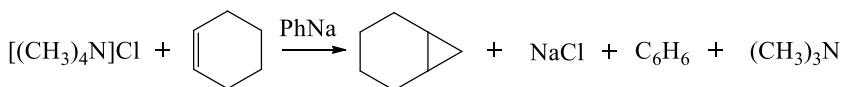
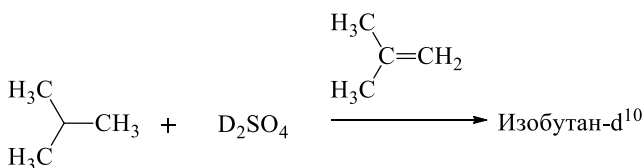
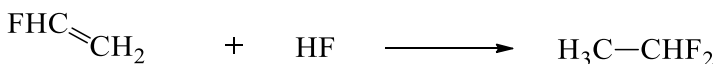
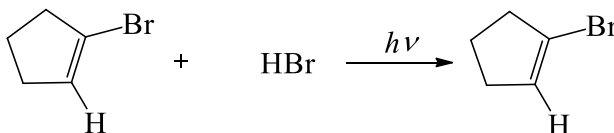
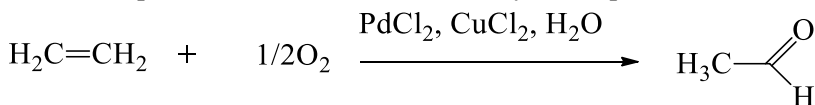
В пробирку вносят примерно 0,5–1,0 мл олеиновой кислоты, немного медных стружек (или проволоки) и добавляют 1–1,5 мл концентрированной азотной кислоты. Содержимое пробирки осторожно перемешивают и ставят в штативе в вытяжной шкаф на 1–1,5 ч.

Какие изменения происходят в пробирке? Напишите схему реакции. Какие реагенты вызывают изомеризацию? Объясните механизм *цис-транс*-изомеризации.

Задания для самостоятельной работы

1. При свободнорадикальном присоединении Br_2 к циклогексену основным продуктом реакции при большой концентрации Br_2 является 1,2-дибромциклогексан, а при малой концентрации Br_2 – 3-бромциклогексен. Дайте объяснение этим реакциям.

2. Предложите механизм для следующих реакций:



3. Покажите основные продукты реакции изобутилена со следующими реагентами:

- а) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$;
- б) ICl ;
- в) $\text{Br}_2 + \text{KCl}$ (водный раствор);
- г) O_3 ;
- д) KMnO_4 (нейтральный раствор);
- е) B_2H_6 с последующим действием CH_3COOH ;
- ж) $:\text{CH}_2$;

- з) CBrCl_3 в присутствии перекиси.
4. Из пропилена получите 1-бромпропан, 2-бромпропан, 3-бромпропен.
5. Из гексена-3 и любых других необходимых реагентов получите гексаналь.

Семинарское занятие № 6

Окисление алкенов с сохранением углеродного скелета.

Окисление алкенов с разрывом двойной связи (2 ч)

Программные вопросы

Понятие об окислении и восстановлении в органической химии. Окисление алкенов перманганатом калия в различных условиях. Озонирование алкенов. Получение эпоксидов, взаимодействие олефинов с тетраоксидом осмия.

Литература: 1, 3, 4, 6–10.

Теоретическая подготовка

Реакции окисления алкенов целесообразно подразделить на две большие группы: реакции, в которых сохраняется углеродный скелет и реакции окислительной деструкции углеродного скелета молекулы по двойной связи. К первой группе реакций относятся эпоксидирование, а также гидроксילирование, которое приводит к образованию вицинальных диолов (гликолей). В случае циклических алкенов при гидроксילировании образуются вицинальные *транс*- или *цис*-диолы. Другая группа включает озонлиз и реакции исчерпывающего окисления алкенов, приводящих к образованию различного рода карбонильных соединений и карбоновых кислот.

Ациклические и циклические алкены при взаимодействии с перкислотами (надкислотами) RCOOOH в неполярной, индифферентной среде образуют эпоксиды (оксираны), поэтому сама реакция называется реакцией эпоксидирования.

Некоторые соли и оксиды переходных металлов в высших степенях окисления являются эффективными реагентами *син*-гидроксילирования двойной связи алкена, когда обе

гидроксильные группы присоединяются с одной и той же стороны двойной связи. Окисление алкенов перманганатом калия – один из старейших методов *син*-гидроксилирования двойной связи. *Цис*-1,2-циклогександиол был впервые получен В. В. Марковниковым в 1878 году гидроксилированием циклогексена водным раствором перманганата калия при 0°C.

Другой метод *син*-гидроксилирования алкенов под действием оксида осмия (VIII) OsO₄ был предложен Р. Криге в 1936 году. При взаимодействии тетраоксида осмия с алкенами в эфире или диоксане образуется черный осадок циклического эфира осмиевой кислоты – осмат, который легко может быть изолирован в индивидуальном виде. Присоединение OsO₄ к двойной связи заметно ускоряется в растворе пиридина. Разложение осматов до вицинальных гликолей достигается действием водного раствора гидросульфита натрия или сероводорода.

При окислении алкенов щелочным водным раствором перманганата калия при нагревании или раствором KMnO₄ в водной серной кислоте, а также при окислении алкенов раствором оксида хрома (VI) CrO₃ в уксусной кислоте или дихроматом калия и серной кислотой сначала образуется гликоль, который подвергается окислительной деструкции. Конечным результатом является расщепление углеродного скелета по месту двойной связи и образования конечных продуктов – кетонов и (или) карбоновых кислот в зависимости от заместителей при двойной связи. Если оба атома углерода при двойной связи содержат только по одной алкильной группе, конечным продуктом исчерпывающего окисления будет смесь карбоновых кислот; тетразамещённый при двойной связи алкен окисляется до двух кетонов. Однозамещённые алкены с концевой двойной связью расщепляются до карбоновой кислоты и углекислого газа.

Реакция алкенов с озоном является наиболее важным методом окислительного расщепления алкенов по двойной связи. В течение многих десятилетий эта реакция служила основным методом определения строения исходного углеводорода, а также ее применяли в синтезе различных

карбонильных соединений. Реакция алкена с озоном проводится пропусканием тока $\sim 5\%$ -й смеси озона и кислорода в раствор алкена в хлористом метиле или этилацетате от -80° до -100°C . Окончание реакции контролируется пробами на свободный озон с йодидом калия. Первым продуктом 1,3-диполярного циклоприсоединения к двойной связи является так называемый мольозонид (1,2,3-триоксолан). Этот аддукт нестабилен и дальше самопроизвольно разлагается с раскрытием цикла и образованием в качестве конечного продукта нормального озонида (1,2,4-триоксолана).

Озони́ды – очень нестабильные соединения, которые разлагаются со взрывом. Их не выделяют в индивидуальном виде, а расщепляют при воздействии различных реагентов. Следует различать восстановительное и окислительное расщепление. При гидролизе озониды медленно расщепляются на карбонильные соединения и перекись водорода. Перекись водорода окисляет альдегиды до карбоновых кислот. Это так называемое окислительное разложение озонидов.

На практике метод окислительного разложения озонидов используется, в основном, для получения карбоновых кислот.

Большее значение имеет восстановительное расщепление озонидов. В качестве восстановителей наиболее часто используются цинк и уксусная кислота, трифенилфосфин или диметилсульфид. В данном случае конечными продуктами озонлиза являются альдегиды или кетоны в зависимости от строения исходного алкена.

В основе одного из современных препаративных методов окислительной деструкции алкенов лежит гидроксилирование алкенов с помощью перманганата калия с последующим расщеплением вицинального гликоля перйодатом натрия NaIO_4 при $\text{pH} \sim 7-8$. Перйодат сам по себе не взаимодействует с алкеном. Продуктами этого двухстадийного окислительного расщепления являются кетоны или карбоновые кислоты, поскольку альдегиды в этих условиях также окисляются до карбоновых кислот. В этом методе не возникает трудной проблемы отделения одного из продуктов реакции – двуокиси марганца, потому что и двуокись, и манганат снова окисляются

периодатом в перманганат-ион. Это позволяет использовать только каталитические количества перманганата калия.

Таким образом, окисление алкенов — это не только совокупность препаративных методов получения спиртов, эпоксидов, диолов, альдегидов, кетонов и карбоновых кислот, но также один из возможных путей установления структуры исходного алкена. Так, по результатам окислительной деструкции алкена можно определить положение двойной связи в молекуле, тогда как стереохимический результат *син*- или *анти*- гидроксирования алкена позволяет сделать вывод о его геометрии. Сейчас этот метод вытесняется физическими методами и, прежде всего, ЯМР-спектроскопией.

Подготовка к выполнению экспериментальных заданий

Задание 1. Реакция этилена с водным раствором перманганата калия (Реакция Вагнера)

В пробирку наливают 2 мл 2%-го раствора перманганата калия, добавляют 0,5 мл 10%-го раствора соды и пропускают этилен. Фиолетовый цвет раствора перманганата калия исчезает, образуются хлопья осадка бурого цвета. Если этилен пропускать долго, осадок может раствориться. При окислении этилена в условиях реакции Вагнера образуется двухатомный спирт — этиленгликоль $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$.

Напишите уравнение реакции окисления этилена водным раствором перманганата калия. Реакция Вагнера — качественная реакция на кратные связи.

Задание 2. Окисление этилена в кислой среде

В пробирку наливают 2 мл 1%-го раствора перманганата калия, добавляют 1 каплю концентрированной серной кислоты и пропускают этилен. Раствор быстро обесцвечивается, бурые хлопья не образуются, так как окисление проходит более глубоко.

Напишите уравнение реакции окисления этилена перманганатом калия в кислой среде и подберите коэффициенты для этого уравнения.

Задание 3. Горение этилена

Поджигают этилен у конца газоотводной трубки. Этилен

горит светящимся пламенем. Вносят в пламя этилена крышку от тигля. Объясните, почему на крышке образуется черное пятно.

Рассчитайте содержание углерода и водорода в молекуле этилена в массовых долях (%). Напишите уравнение реакции горения этилена.

Задание 4. Окисление жидких алкенов водным раствором перманганата калия (Реакция Вагнера)

В пробирку наливают 1 мл ненасыщенных углеводородов, добавляют 1 мл 10%-го раствора соды, затем по каплям при встряхивании – раствор 2%-го перманганата калия. Фиолетовый цвет раствора исчезает, появляются хлопья осадка бурого цвета. Если исчезновение фиолетовой окраски отметить трудно, в смесь опускают полоску фильтровальной бумаги, которая впитывает только раствор, но не осадок. Окраска раствора на фильтровальной бумаге видна отчетливо.

Напишите уравнение реакции окисления 2-метилбутена-2 водным раствором KMnO_4 и подберите коэффициенты.

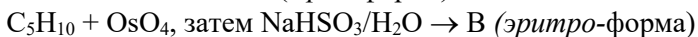
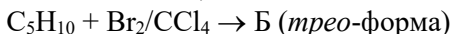
Задания для самостоятельной работы

1. Напишите уравнения реакций окисления пропилена и α,β -диметилэтилена в различных условиях:

- а) горение на воздухе;
- б) действие кислорода воздуха в присутствии катализатора;
- в) действие нейтрального раствора KMnO_4 на холоде;
- г) действие раствора KMnO_4 в присутствии кислоты при нагревании.

2. Из гексена-2 и любых других необходимых реагентов получите пентановую кислоту.

3. Углеводород C_5H_{10} вступает в следующие реакции:

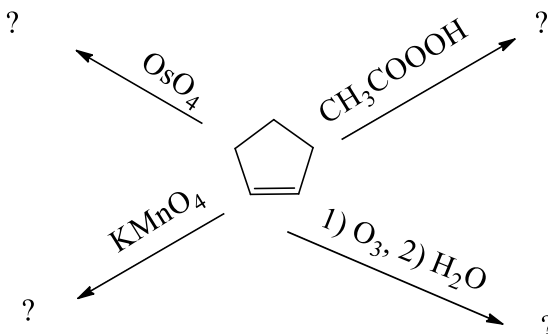


Напишите уравнения реакций и структурные формулы C_5H_{10} , Б и В, а для соединений Б и В также укажите стандартные проекции Фишера.

4. Углеводород C_8H_{16} вступает в следующие реакции:

$$\text{C}_8\text{H}_{16} + \text{BH}_3, \text{ далее } \text{H}_2\text{O}_2 / \text{HO}^- \rightarrow \Gamma \text{ (рацемат)}$$

6. Какие продукты окисления образуются в представленных реакциях? Какой, по вашему мнению, будет стереохимический результат окисления в случаях образования соединений с асимметричными атомами углерода:



Составьте схему реакции озонлиза, назовите исходный углеводород.

9. Углеводород C_5H_{10} в ИК-спектре дает полосу

поглощения при 1658 см^{-1} , при гидрировании дает *n*-пентан, а при окислении – смесь кислот формулы $\text{R}-\text{COOH}$. Каково строение исходного углеводорода?

10. Для полного гидрирования 2,8 г ненасыщенного углеводорода, молекулярный вес которого 140, требуется 448 мл водорода при н.у. К какому гомологическому ряду относится данный углеводород?

11. Напишите структурную формулу соединения C_5H_{10} , при озолизе которого получается смесь ацетона и ацетальдегида.

Семинарское занятие № 7 **Гидрирование алкенов (2 ч)**

Программные вопросы

Восстановление алкенов с помощью гетерогенных катализаторов, теплота гидрирования. Восстановление алкенов как гомогенный процесс. Гидроборирование. Гидроборирование пространственно затрудненных алкенов и алкенов с несколькими функциональными группами.

Литература: 4, 5, 6–11.

Теоретическая подготовка

Присоединение водорода к ненасыщенным соединениям – одна из самых простых и важных реакций присоединения. Прямое присоединение водорода обычно проводят в условиях гетерогенного катализа тщательно раздробленными металлами, такими, как Ni, Pt, Pd, Ru, Rh. Атомы металла, расположенные на поверхности кристалла, в отличие от атомов внутри кристалла, имеют «нескомпенсированные валентности», направленные к бокам от поверхности. В результате как алкены (например, этен), так и водород реагируют на поверхности металлического катализатора, например, никеля, экзотермично и обратимо. Взаимодействие алкенов с металлом осуществляется с помощью π -электронов, тогда как алканы не могут адсорбироваться подобным образом. В молекуле водорода нет π -электронов и при адсорбции должно происходить заметное

ослабление его σ -связи, хотя и необязательно с полным разрывом и образованием радикала $\cdot\text{H}$.

Большое значение, безусловно, имеет расположение атомов металла на поверхности кристалла, в результате чего одна поверхность кристалла обладает каталитическими свойствами, а другая не обладает. Это зависит от того, насколько близко расстояния между атомами металла соответствуют длинам связей в молекулах алкена и водорода. Показано, что только относительно небольшая часть общей поверхности металла обладает каталитической активностью и образует так называемые активные центры. Эти центры адсорбируют алкен и немедленно десорбируют образовавшийся алкан, освобождаясь, таким путем для дальнейшей адсорбции алкена.

В соответствии с тем, что молекулы алкена располагаются на поверхности катализатора и учитывая возможное их сближение с активированными молекулами водорода, адсорбированными на поверхности металла, можно утверждать, что гидрирование проходит *син*-стереоселективно.

Другим методом восстановления алкенов является взаимодействие с дибораном, молекула которого характеризуется электронодефицитной связью.

Для гидрирования алкенов все более широкое применение находят металлокомплексные катализаторы. В их присутствии восстановление является гомогенным процессом, проходит в более мягких условиях (обычно при комнатной температуре) и позволяет в ряде случаев сделать процесс селективным (например, восстановить алкен в присутствии алкина).

Наиболее часто для этой реакции используют различные комплексы родия ($\text{RhCl}_3\text{-PPh}_3$, RhCl-3PPh_3 , RhH(CO)-3PPh_3) и рутения ($\text{RuCl}_2\text{-3PPh}_3$, $\text{RuHCl}\cdot\text{3PPh}_3$) с трифенилфосфином.

Механизм действия металлокомплексного катализатора в этом случае имеет те же характерные черты, что и при гидроформилировании алкенов или их полимеризации: решающее влияние имеет способность комплекса катализатора к координации и реакционная способность связей металл–водород и металл–углерод.

Основные понятия темы

Электронодефицитная связь – одинарная связь между смежными атомами, образованная менее чем двумя электронами, как в полицентровых связях. Например, двухэлектронные трёхцентровые связи $B \cdots H \cdots B$ в B_2H_6 .

Задания для самостоятельной работы

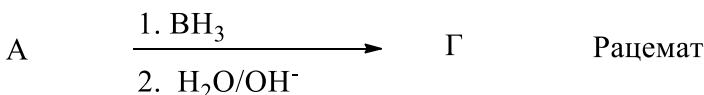
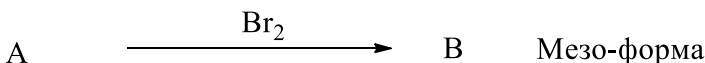
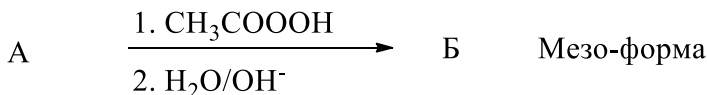
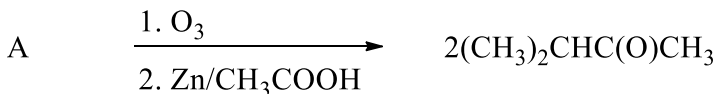
1. Установите строение углеводорода C_8H_{16} , если он под действием *N*-бромсукцинимидов даёт третичное бромпроизводное, а при гидрировании образуется алкан, который получили как единственный продукт по реакции Вюрца из первичного галогеналкана.

2. Напишите реакции циклопропена, 1-децена и 3,3-диметил-1-бутена с дибораном. Какие продукты образуются при обработке полученных борорганических соединений перекисью водорода в щелочном водном растворе?

3. Из *транс*-бутена-2 и других необходимых реагентов получите *мезо*- $C_4H_8D_2$. Приведите клиновидную проекцию для этого продукта и стандартную формулу Фишера (расположите углеродную цепь по вертикали). Дайте *R,S*-отношение асимметричным центрам.

4. Используя любые необходимые реагенты, превратите метиленикклопентан в *транс*-2-дейтеро-1-метилциклопентан и 1-дейтеро-1-метилциклопентан.

5. Углеводород $C_{10}H_{20}$ (А) вступает в следующие реакции:



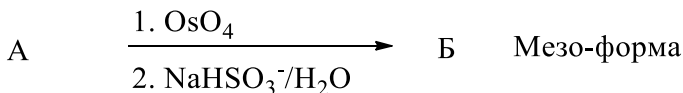
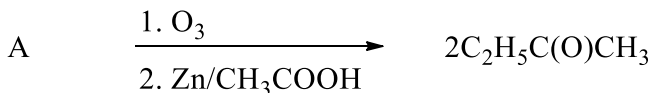
Напишите уравнения реакций и структурные формулы А, Б, В и Г, а для соединений В и Г (два энантиомера) также укажите проекции Фишера.

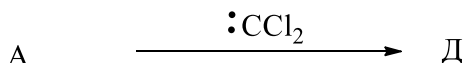
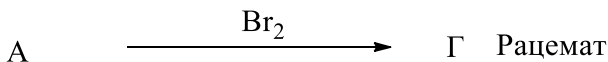
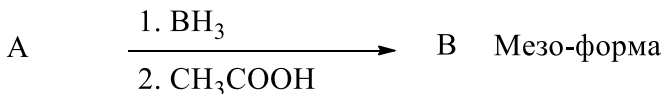
6. Предложите схему синтеза 3,4-дидейтеро-2-метил-2-этоксипутана из 2-метилбутена-2, этанола и любых неорганических реагентов.

7. Из ацетилена, пропилена и других необходимых реагентов получите октин-4-диол-1,2.

8. Предложите способ синтеза $\text{HOCHDCHDCH}_2\text{CH}_2\text{D}$ (1,2,4-тридейтеробутанола-1), исходя из ацетилена, этилена и неорганических реагентов.

9. Углеводород C_8H_{16} (А) вступает в следующие реакции:





Напишите уравнения реакций и структурные формулы А, Б, В, Г и Д, а для соединений В и Г (два энантиомера) также укажите проекции Фишера.

Семинарское занятие № 8

Химические свойства алкенов: реакции, при которых π -связь сохраняется (2 ч)

Программные вопросы

Устойчивость частиц аллильного типа. Радикальное хлорирование пропилена, бромирование бромсукцинимиды. Окислительный аммонолиз. Получение ненасыщенных кетонов. Получение винилхлорида.

Литература: 2, 3, 10, 11.

Теоретическая подготовка

Реакции алкенов, не сопровождающихся разрывом двойной углерод–углеродной связи, менее распространены, чем реакции присоединения. Чаще всего они проходят таким образом, что гомолитически разрывается С–Н-связь, образованная соседним с винильной группой атомом углерода. В простейшем случае, когда алкеном является пропен, в результате такого разрыва (как оказалось, требующего существенно меньшего расхода энергии (323 кДж/моль), чем разрыв С–Н-связи при третичном атоме углерода (384 кДж/моль) в алканах), образуется аллильный радикал.

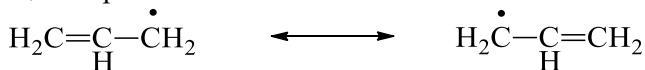
Этот радикал, взаимодействуя с реагентом, дает продукт так называемого «аллильного» замещения общей формулы:



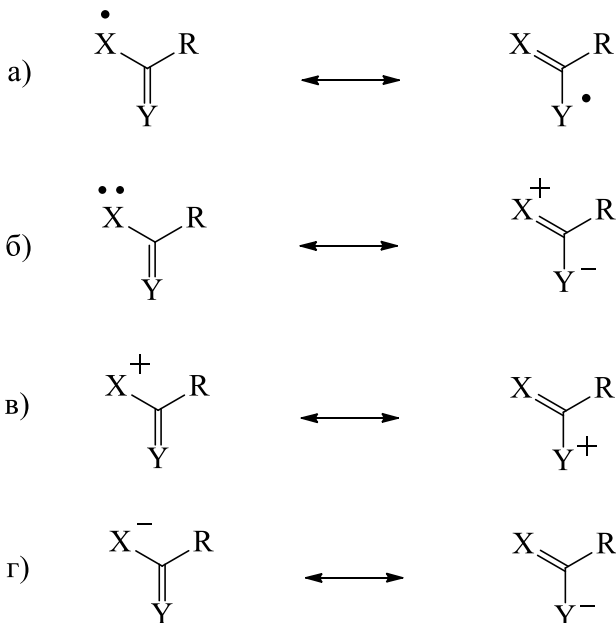
Легкость образования аллильного радикала, а следовательно, и легкость свободнорадикального замещения атома водорода в аллильном положении объясняются тем, что винильная группа способна эффективно участвовать в делокализации неспаренного электрона на связанном с ним атоме углерода (часто говорят: «в делокализации спиновой плотности») за счет смещения подвижных электронов π -связи:



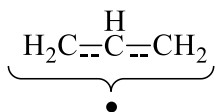
Формулы, отражающие случаи предельно возможных сдвигов электронов, будут выглядеть для аллильного радикала следующим образом:



Эти предельные структуры называются резонансными. Распределение электронной плотности в аллильном радикале является средним между этими крайними случаями, отражающими лишь направление электронных сдвигов. Поскольку речь идет не о равновесии между двумя реально существующими формами, а об отражении распределения электронной плотности в одной определенной частице, две указанные формулы соединяются не знаком равновесия, а специально введенной для этой цели обоюдоострой стрелкой. Такой подход как общий принцип может быть использован для изображения делокализации не только неспаренных электронов (а), но также неподелённых пар электронов (б), положительного (в) или отрицательного (г) зарядов в системах, где они находятся по соседству с фрагментом, содержащим π -связь:



Аллильный радикал плоский. У него перекрываются π -орбитали двойной связи и орбиталь, несущая один электрон. В результате образуется система, в которой один электрон центрального атома углерода «обслуживает» в равной степени оба соседних атома, которые остаются в равной степени свободнорадикальными, что как некоторое «усреднение» может быть представлено следующей формулой:

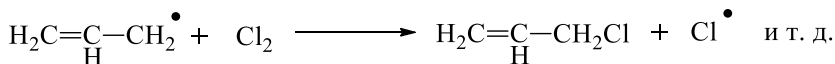
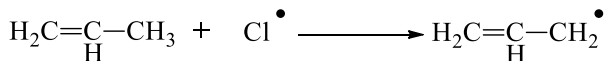
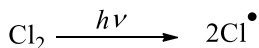


Снижение энергии С–Н-связи, находящейся в аллильном положении, показывает, что мезомерный эффект больше влияет на прочность С–Н-связей (а следовательно, и на их реакционную способность), чем индуктивный.

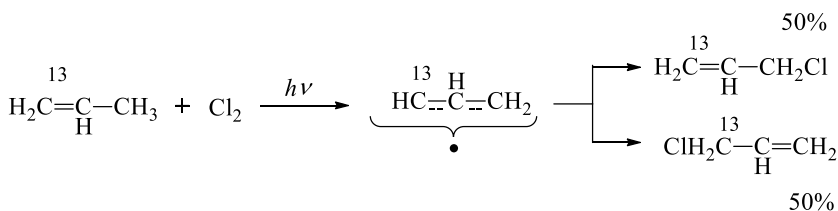
Реакции замещения по аллильному положению достаточно подробно изучены только на примере галогенирования (здесь можно говорить только о хлорировании

и бромировании).

Так, весьма эффективным оказалось хлорирование, которое инициируется облучением:

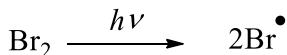


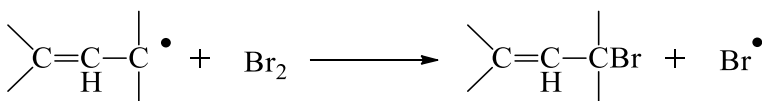
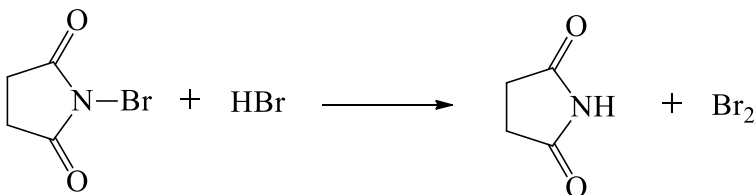
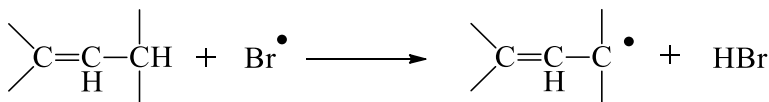
С применением меченого изотопом ^{13}C пропилена для этой реакции была доказана равноценность обоих периферийных углеродных атомов в аллильном радикале:



В 1942 г. был найден удобный способ получения соответствующих ненасыщенных бромидов. В качестве бромлирующего агента использовали *N*-бромсукцинимид.

Бромирование проводили при нагревании или облучении последнего в присутствии алкена. Было обнаружено, что при этом *N*-бромсукцинимид (NBS) радикалов не образует, а является только постоянным источником брома в малых количествах (при воздействии на алкен больших количеств брома происходило бы электрофильное присоединение его по кратной связи).

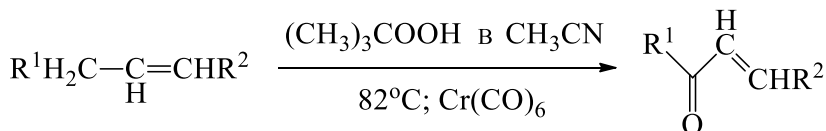




NBS всегда содержит весьма незначительную примесь брома, что при облучении или нагревании даёт атомарный бром, который инициирует реакцию. Бромоводород, который при этом выделяется, реагирует с NBS с образованием молекулярного брома, переходящего под действием аллильного радикала в соответствующий аллильный бромид и атомарный бром, который продолжает цепную реакцию.

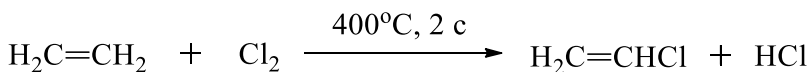
Однозначное прохождение реакции, как и при хлорировании алкенов, обеспечивается при этом далеко не всегда.

Возможность окисления «аллильного» атома углерода в алкены с сохранением двойной углерод–углеродной связи и получения таким путем ненасыщенных кетонов подтверждена экспериментально. Соответствующее преобразование (выход кетонов составляет от 20 до 80%) осуществляют, обрабатывая алкен пероксидом *трет*-бутила в ацетонитриле в присутствии гексакarbонила хрома как катализатора:



Реакции с сохранением двойной связи могут проходить не только по радикальному механизму. Об этом свидетельствуют

результаты высокотемпературного хлорирования этилена (400°C, время контакта 2 с; семикратный избыток углеводорода), что приводит к образованию винилхлорида (выход 98%). Эта реакция является, собственно говоря, замещением атома водорода, непосредственно связанного с винильной группой:



Рассмотренный способ получения винилхлорида приобретает все большее практическое значение, поскольку он широко используется для изготовления различных полимерных материалов.

Задания для самостоятельной работы

1. При свободнорадикальном присоединении брома к циклогексену основным продуктом реакции при высокой концентрации брома является 1,2-дибромциклогексан, а при малой концентрации брома – 3-бромциклогексен. Дайте объяснение.

2. Пропилен обработали хлором при излучении, полученный хлорид ввели в реакцию с магнием в эфире (0,5 моль магния на каждый моль хлорида пропилена), затем обработали избытком бромоводорода и, наконец, сульфидом натрия в этилене. Напишите схему соответствующих преобразований.

Семинарское занятие № 9

Диены. Алкены (2 ч)

Программные вопросы

Классификация диенов. Стереохимия алленов. Химические свойства алленов: гидрирование, гидратация, сопряженное присоединение, димеризация.

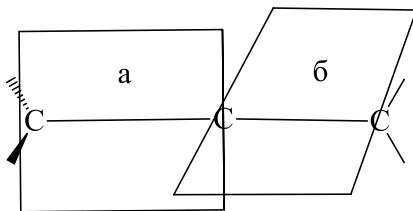
Литература: 1, 2, 6–10.

Теоретическая подготовка

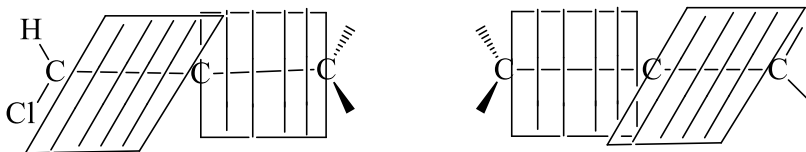
Изолированные диены по своим свойствам мало отличаются от алкенов. В то же время кумулированные диены, или аллены, и сопряженные диены обладают рядом специфических свойств.

Аллен (пропадиен-1,2) получают пиролизом бензиновых фракций нефти и перегонкой выделяют из пиролизата в виде так называемой алленметилацетиленовой фракции, которую используют при сварке вместо чистого ацетилена. Сам по себе аллен, как и другие кумулированные диеновые углеводороды, пока еще не нашел широкого практического применения, и удобных методов его синтеза нет.

Треугольный диеновый фрагмент алленов имеет жестко закрепленную линейную структуру. В нем орбитали π -связей C_1-C_2 и C_2-C_3 находятся во взаимно перпендикулярных плоскостях **а** и **б**. Взаимно перпендикулярными являются также плоскости, в которых расположены простые связи атомов C_1 и C_3 :

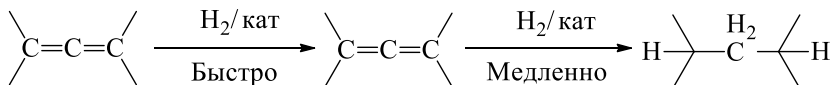


Эти особенности строения приводят к тому, что в алленах хоть и не может быть *цис*- или *транс*-размещения заместителей, как в алкенах, изомеры с различной конфигурацией всё-таки могут существовать, правда, только в том случае, когда оба заместителя как при C_1 , так при C_3 , разные. Написать формулы таких изомеров легче всего, если изобразить один из них как зеркальное отражение другого:



Любые попытки совместить приведенные выше структуры будут безуспешными.

Химические свойства алленов сравнительно мало изучены. Данных по восстановлению алленов водородом в момент его выделения нет. Однако результаты каталитического восстановления показывают, что одна из двойных связей в них гидрируется гораздо легче, чем двойная связь в алкенах:

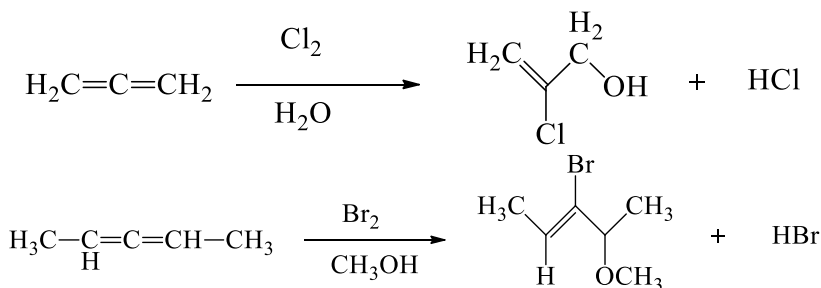


Повышенная реакционная способность молекулы аллена подтверждается высоким значением теплоты ее гидрирования (298 кДж/моль), что значительно превышает удвоенную теплоту гидрирования изолированной двойной связи у пропена-1 (254 кДж/моль).

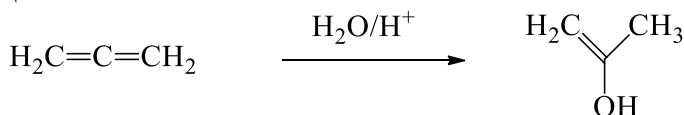
Реакции электрофильного присоединения к алленам проходят неоднозначно и электрофил на первой стадии не всегда реагирует с наименее замещённым атомом углерода. Возможно, что причина этого явления заключается в том, что катион, который сначала образуется при присоединении электрофила к центральному атому углерода алленовой системы, не стабилизирован, как аллильный, потому что вакантная орбиталь у него перпендикулярна π -орбиталям этиленовой связи. Поэтому легкость его образования, определяющая скорость присоединения, сравнима с таковой винильного катиона, который образуется при атаке электрофилом одного из терминальных атомов углерода аллена.

Факт первоначального присоединения электрофила по центральному, то есть наиболее замещенному, атому углерода

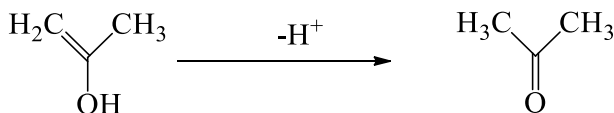
алленовой системы подтверждается результатами хлорирования аллена в присутствии воды и бромирования 1,3 диметилаллена в метаноле:



В то же время при гидратации аллена в кислой среде электрофил (протон) сначала атакует периферийный атом углерода аллильной системы, который является наименее замещенным:



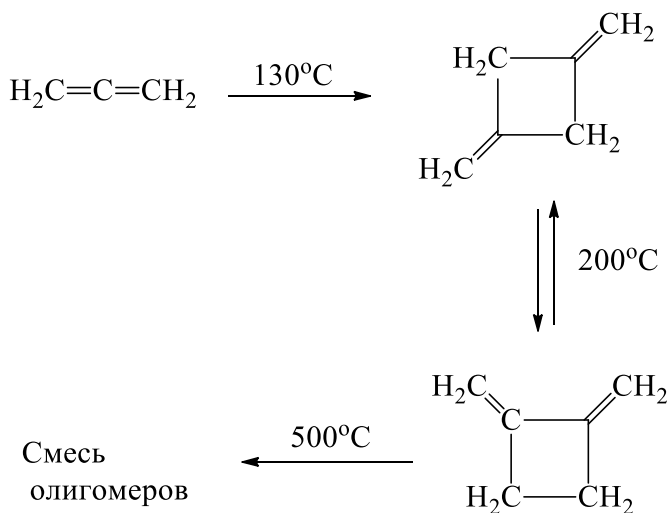
Однако в этом случае реакция не заканчивается образованием соответствующего спирта, как при гидратации алкенов. Эльтековым и Эрленмейером было установлено, что спирты, содержащие гидроксильную группу у атома углерода, который несет двойную связь, «виниловые спирты», неспособны к длительному существованию – они быстро подвергаются прототропной перегруппировке (миграции протона) с образованием соответствующего карбонильного соединения (аcetона):



Отличительной чертой алленов является их способность к димеризации с образованием циклобутанового кольца. Эта реакция была открыта С. В. Лебедевым – основателем

производства синтетического каучука в СССР.

Сам аллен димеризуется при нагревании с образованием 1,3-диметиленциклобутана. При дальнейшем повышении температуры сначала устанавливается равновесие между указанным углеводородом и его 1,2-изомером, а затем образуется сложная смесь олигомеров аллена:



Несимметрично замещённые аллены димеризуются легче самого аллена. Димеризация аллена является примером реакции так называемого циклоприсоединения. Наиболее характерными признаками таких реакций являются: образование устойчивой циклической системы; в процессе реакции не происходит отщепления любых молекул и продукт преобразования по своему составу является суммой ингредиентов обоих реагентов, то есть аддукта; реакция не сопровождается разрывом π -связей, напротив, число их увеличивается. Сначала реакции указанного типа называли реакциями «без механизма». Однако впоследствии была разработана теория, объясняющая их механизм и структурную направленность (Вудвард, Гофман и др.). Было установлено, что все они проходят через переходные состояния, близкие к циклическому. В связи с этим в настоящее время их обычно называют перициклическими реакциями.

Основные понятия темы

Конъюгированная двойная связь – двойные связи, разделенные одной одинарной $C=C-C=C$, между которыми существует сильное взаимодействие за счет большего или меньшего перекрытия (в зависимости от длины конъюгированной цепи) π -орбиталей, граничащих между собой через одинарную связь.

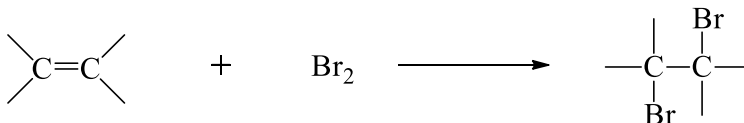
Изолированные двойные связи – двойные связи, разделенные несколькими (по крайней мере двумя одинарными) простыми связями, где невозможна конъюгация $C=C-C-C=C$.

Кумулированные двойные связи – двойные связи, являющиеся соседними $C=C=C$.

Подготовка к выполнению экспериментального задания

Задание 1. Техника выполнения качественных реакций на кратные углерод–углеродные связи

а) **присоединение брома**. Углеводороды, содержащие двойные и тройные связи, легко присоединяют бром:



К раствору 0,1 г (или 0,1 мл) вещества в 2–3 мл четыреххлористого углерода или хлороформа добавляют по каплям при встряхивании 5%-й раствор брома в том же растворителе. Мгновенное исчезновение окраски брома свидетельствует о наличии кратной связи в веществе. Но раствор брома также обесцвечивается соединениями, содержащими подвижный водород (фенолы, ароматические амины, третичные углеводороды). Однако при этом происходит реакция замещения с выделением бромоводорода, присутствие которого легко обнаружить с помощью влажной бумажки синего лакмуса или конго;

б) **проба с перманганатом калия**. В слабощелочной среде при действии перманганата калия происходит окисление вещества с разрывом кратной связи, раствор при этом

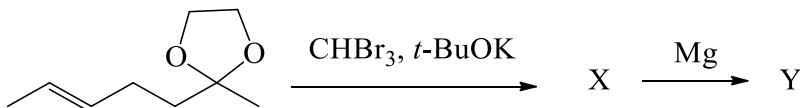
обесцвечивается и образуется хлопья осадка MnO_2 – оксида марганца (IV).

К 0,1 г (или 0,1 мл) вещества, растворенного в воде или ацетоне, добавляют по каплям при встряхивании 1%-й раствор перманганата калия. Происходит быстрое исчезновение малиново-фиолетовой окраски, и появляется бурый осадок MnO_2 . Однако перманганат калия окисляет вещества других классов: альдегиды, многоатомные спирты, ароматические амины. При этом также обесцвечиваются растворы, но окисление проходит в целом значительно медленнее.

Используйте указанные качественные реакции для доказательства наличия двойных связей в олеиновой кислоте, α -пинене (скипидар), аллиловом спирте, каучуке (в виде бензольного раствора), жирах.

Задания для самостоятельной работы

1. Выполните следующие преобразования:



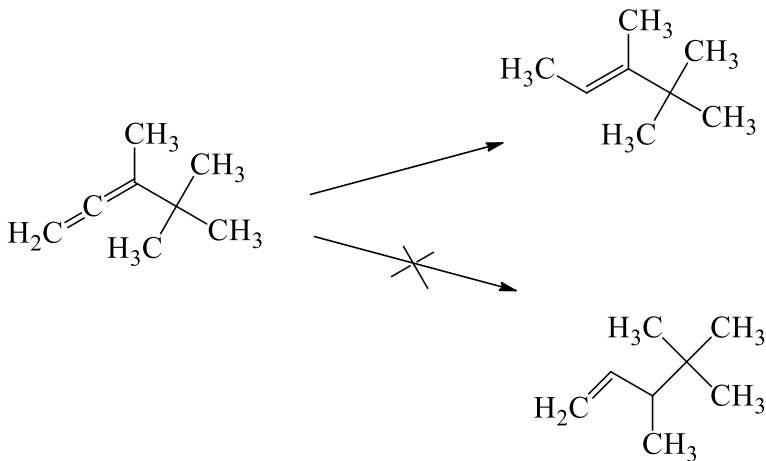
2. Напишите возможные продукты циклоолигомеризации аллена в присутствии следующих катализаторов:

- а) $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2$;
- б) $\text{Ni}(\text{циклооктадиенил})_2 + \text{PH}_3$;
- в) $\text{P}(\text{OPh})_3$.

3. Аллен был введен в реакцию с эквимольным количеством хлора, продукт реакции нагрели с избытком метилового спирта и обработали литийдиметилкупратом. Составьте схему соответствующих преобразований.

4. Предложите синтез спиропентана из аллена (реакция Симмонса-Смита).

5. Объясните результаты каталитического гидрирования:



Семинарское занятие № 10

Сопряженные диены (2 ч)

Программные вопросы

Получение дивинила, выравнивание связей в дивиниле. Конфигурации сопряженных диенов. Понятие о методе молекулярных орбиталей (МО). МО водорода. Присоединение водорода к сопряженным диенам. Присоединение галогенов к сопряженным диенам, механизм реакции, понятие о продуктах, которые контролируются термодинамически и кинетически. Диаграмма реакции. Получение хлоропрена, присоединение к сопряженным диенам галогеноводородов. Реакция Дильса-Альдера, сохранение конфигурации реагентов в аддукте. Взаимодействие предельных МО – ВЗМО и НСМО. Циклоолигомеризация дивинила. Электроциклические процессы.

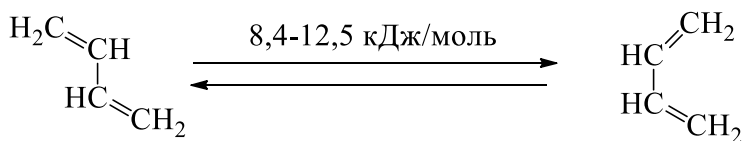
Литература: 1–3, 8–11.

Теоретическая подготовка

В сопряженных диенах электроны обеих π -связей активно взаимодействуют друг с другом. В результате этого длины углерод–углеродных связей в диеновой системе в некоторой

степени уравниваются. Так, в дивиниле расстояния C_1-C_2 и C_3-C_4 больше, чем аналогичные для двойной $C=C$ -связи в алкенах (0,134 нм), и составляют 0,137 нм, а расстояние C_2-C_3 равно 0,146 нм вместо 0,154 нм для одинарной $C-C$ -связи в алкенах.

Увеличение π -характера C_2-C_3 связи приводит к тому, что вращение вокруг неё затрудняется. Благодаря этому становится возможным различать конформеры с «трансoidным» и «цисoidным» расположением винильных групп:



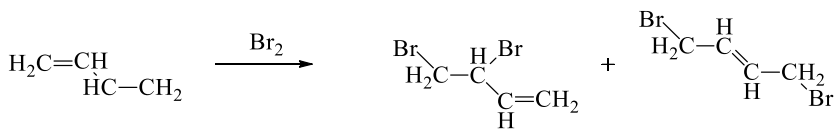
Такие конформеры, которые в случае дивинила достаточно легко переходят друг в друга, называют *s-транс*- и *s-цис*-изомерами, поскольку они различаются по геометрии относительно одинарной (single) связи. Понятно, что для замещенных бутадиенов легкость взаимных *s-транс*- и *s-цис*- переходов будет существенно зависеть от природы и расположения заместителей.

Когда говорят о конфигурации сопряженных диенов, то имеют в виду расположение заместителей в каждой из винильных групп. Например, молекулы 1,4-диалкилбутадиенов-1,3 (обе алкильные группы одинаковые) могут иметь три конфигурации, каждая из которых может существовать в виде двух *s*-форм.

Сопряженные диены характеризуются делокализованной связью. Делокализация важна для стабилизации возбужденных состояний диенов и полиенов вообще, так как снижает энергию этих состояний. Эффект делокализации при этом сводится к тому, что уменьшается щель между энергетическими уровнями основного и возбужденного состояний сопряженных молекул по сравнению с соответствующими характеристиками молекул с изолированными двойными связями. Действительно, по мере увеличения степени сопряжения указанная энергетическая щель постепенно уменьшается. Количество энергии, необходимое для

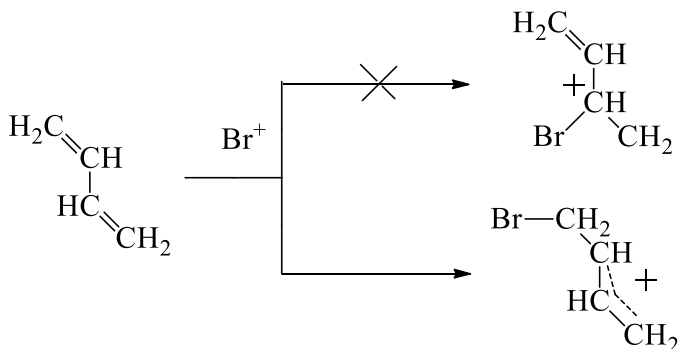
перехода молекулы из основного состояния в возбужденное, снижается, в результате чего длина волны излучения, поглощаемого сопряженной системой, увеличивается. Простые диены поглощают в УФ-области спектра, однако по мере увеличения степени сопряжения полоса поглощения постепенно смещается в видимую область, то есть соединения приобретают цвет.

При присоединении к одной молекуле бутадиена одной молекулы брома образуются ненасыщенные дибромиды – продукты присоединения молекулы брома к диеновой системе. При низкой температуре образуется преимущественно 1,2-дибромид, а при повышенной – 1,4-дибромид:

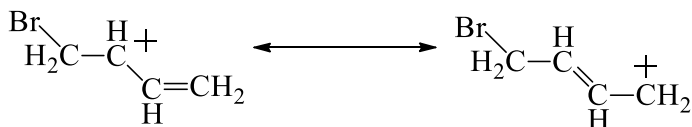


-80°C	80%	20%
+40°C	< 50%	> 50%

В молекуле дивинила есть два неравноценных положения, на которые сначала могла бы, в принципе, быть направлена атака электрофила – это периферийные (положение 1 и 4) и центральные (положение 2 и 3) атомы углерода. Атака по положениям 2 и 3 приводит к образованию промежуточного первичного карбокатиона, что, как известно, является одним из наименее энергетически выгодных вариантов. Если же бром-катион взаимодействует с одним из периферийных углеродных атомов (положение 1 или 4), то образуется карбокатион аллильного типа, в котором положительный заряд делокализуется за счет смещения подвижных электронов π -связи соседней винильной группы:



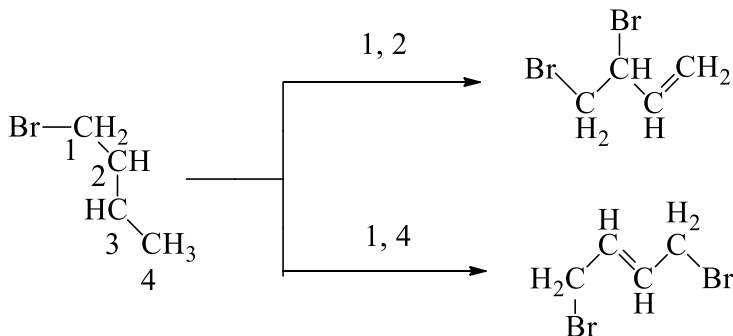
Применяя к рассматриваемому случаю тот же подход, что и для аллильного радикала, можно отразить особенности такой делокализации не только одной формулой с усредненным зарядом, как в приведенной выше схеме, но и двумя предельными резонансными формами с локализованными зарядами:



Как уже говорилось, подобный эффект являющийся следствием легкости смещения подвижных электронов π -связи, проявляется достаточно ярко. Благодаря этому катионы аллильного типа образуются сравнительно легко.

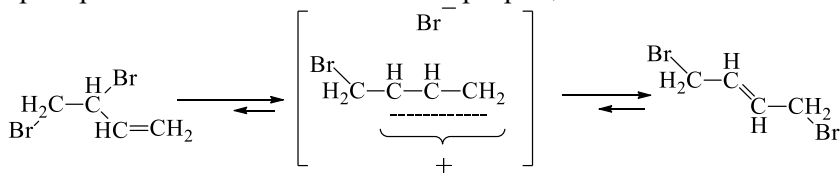
Таким образом, взаимодействие дивинила (и других сопряженных диенов) с бромом и другими электрофильными реагентами должно начинаться с атаки по положениям 1 или 4.

Образовавшийся катион далее стабилизируется, присоединяя бромид-анион по положениям 4 (1,4-присоединение) или 2 (1,2-присоединение):



Сильная зависимость направления реакции (собственно говоря направления присоединения бромид-аниона) от температуры объясняется тем, что при -80°C бромид-анион неспособен к достаточно быстрой миграции и остается в том месте, где он образовался, то есть вблизи карбениевого центра C^2 , к которому преимущественно и присоединяется. По этой причине продукт 1,2-присоединения – 3,4-дибромбутен-1 – образуется быстрее изомерного ему 1,4-дибромбутена-2 и его называют кинетически контролируемым продуктом реакции.

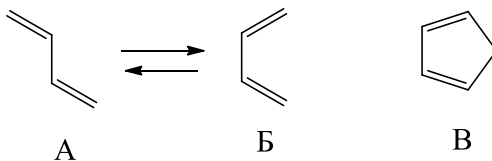
При $+40^\circ\text{C}$, как было показано специальными опытами, указанные дибромиды достаточно устойчивые при -80°C , приобретают способность к взаимопревращениям:



1,4-Дибромид, как более замещённый алкен, более устойчив и от него труднее, чем от 1,2-дибромиды, отщепляется бромид-анион. Благодаря этому он и накапливается в реакционной смеси, когда бромирование проводят при 40°C . Более устойчивый 1,4-дибромид называют термодинамически контролируемым продуктом реакции.

Реакция Дильса-Альдера – это 1,4-присоединение алкена к сопряженному диену. Реакция обычно проходит легко и быстро

и ведет к образованию углерод–углеродной связи. Диен должен реагировать в цисоидной (А), а не в трансоидной (Б) конформации:



Циклические диены, которые находятся в цисоидной конформации, например диен (В), реагируют значительно быстрее, чем ациклические диены, для которых требуемая конформация должна быть достигнута путем вращения вокруг простой связи (трансoidная конформация обычно более устойчива). Так, циклопентадиен достаточно реакционноспособен и две молекулы такого диена могут дать трициклический димер. Эта реакция, подобно большинству реакций Дильса-Альдера, обратима.

Такие реакции активируются электронодонорными заместителями в диене и электроноакцепторными заместителями в алкене–диенофиле. Реакции с простыми незамещенными алкенами обычно идут трудно.

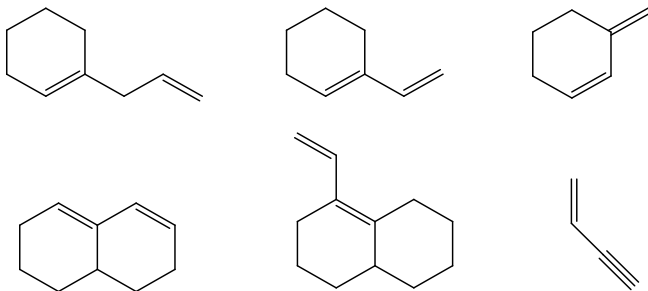
Задания для самостоятельной работы

1. Определить с помощью метода граничных орбиталей, какой изомер 1,2-диметилциклогексадиену-3,5 будет образовываться при циклизации 2*E*,4*Z*,6*E*-октатриена.

2. Какой продукт преимущественно образуется при реакции гексадиена-2,4 с бромом в мольном соотношении 1:1 при 40°C?

3. Какие продукты образуются при действии *N*-бромсукцинимиды на гексадиен-2,4 при 100°C?

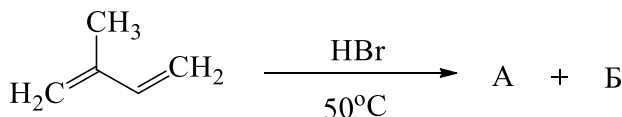
4. Какие из изображенных ниже соединений могут играть роль диена в реакции Дильса-Альдера?



5. Какой продукт образуется при выдержке в запаянной ампуле при 100°C смеси:

- циклопентадиена и аллилбромиды;
- циклогексадиена и нитроэтилена.

6. Расшифруйте схему:

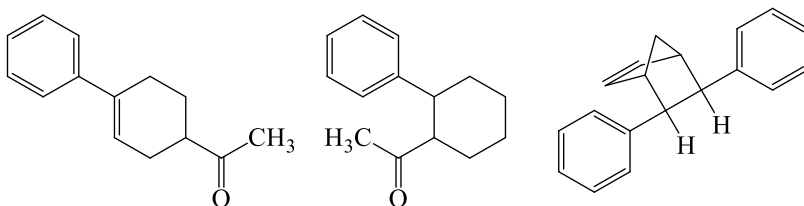


7. Из ацетилен, пропилен и других необходимых реагентов получите *Z,Z*- и *E,E*-декадиены-4,6.

8. Сколько геометрических изомеров имеют:

- гексадиен-2,4;
- гептадиен-2,4?

9. Какие исходные соединения необходимы для получения по реакции Дильса-Альдера следующих соединений:



10. 1,3,4-Гексатриен реагирует с 1 эквивалентом брома, давая смесь продуктов 1,2- и 1,6-присоединения. Продукт 1,4-присоединения не образуется. Объясните это явление.

Семинарское занятие № 11

Реакции полимеризации (2 ч)

Программные вопросы

Классификация высокомолекулярных соединений (ВМС). Карбоцепные и гетероцепные полимеры, гомополимеры и сополимеры, линейные, разветвленные и сетчатые полимеры, атактичные и тактические (изотактические и синдиотактические), природные и искусственные полимеры. Радикальная, катионная и анионная полимеризация: инициирование, рост цепи, обрыв цепи, реакции передачи цепи. Ступенчатая полимеризация. Синтез сополимеров.

Литература: 1–3, 8–12.

Теоретическая подготовка

При изучении производства из алкенов высокомолекулярных соединений заслуживает отдельного рассмотрения экологическая проблема, связанная с ВМС. Эта проблема имеет два аспекта – производство и утилизация использованных изделий из ВМС.

Производство ВМС, особенно большое, является, без сомнения, «грязным». Основные загрязнения связаны с выбросом в атмосферу легко летучих неорганических и органических соединений, таких, как хлористый водород, фтористый водород, хлор, фтор, аммиак, синильная кислота, этилен, пропилен, бутилен, хлористый винил и др., которые являются ядовитыми и поражающе действуют на человека, растительный и животный мир на значительных территориях вокруг такого предприятия.

Не менее острой для таких заводов является проблема утилизации промышленных стоков. Известные решения проблемы очистки таких стоков значительно увеличивают стоимость строительства, и часто ее решают закачкой стоков в подземные пласты. Однако загрязнение подземных вод в таких случаях вызывает загрязнение воды для питья и хозяйственных нужд.

В связи с этим понятно желание развитых стран

располагать «грязные» крупнотоннажные предприятия за пределами своих границ.

Вторая проблема, связанная с утилизацией использованных изделий из ВМС, становится все более актуальной в связи с резким расширением использования человеком пластических масс и синтетических волокон во второй половине XX столетия. Масштабы этого явления хорошо известны жителям морского побережья, даже таких отдаленных, как Курильские острова, полярные районы Сибири, Дальнего Востока. Острота проблемы связана с тем, что изделия из ВМС являются долговечными, слабо подвергаются разрушению кислородом и биodeградации.

В настоящее время используют в основном два варианта утилизации изделий из ВМС. Первый: путем сбора и сортировки такие изделия отдают на вторичную переработку и использование. Второй: твердые отходы обычно сжигают. Оба метода имеют свои ограничения. К сожалению, не все ВМС могут быть введены во вторичную переработку, а массовый сбор использованных изделий из ВМС трудно организовать как по экономическим соображениям, так и в связи с недостаточной, а часто вообще отсутствующей экологической культурой населения. Сжигание изделий из ВМС также имеет свои негативные моменты, связанные с выделением диоксида углерода и деполимеризацией, образованием первичных и вторичных токсичных продуктов при воздействии высоких температур, таких, как хлористый водород, фтористый водород, аммиак, оксиды азота, серы, хлористый винил, стирол, диоксин.

Поэтому актуальной становится проблема получения ВМС и изделий из них нового поколения с заданным сроком эксплуатации и подлежащих биodeградации.

Подготовка к выполнению экспериментального задания

Задача 1. Деполимеризация полиметилметакрилата

Органическое стекло (полиметилметакрилат) при нагревании до температуры около 300°C деполимеризуется с образованием исходного мономера — метилового эфира метакриловой кислоты (метилметакрилата).

Несколько кусочков органического стекла (плексигласа) помещают в пробирку и закрывают ее пробкой с газоотводной трубкой. Конец газоотводной трубки опускают почти до самого дна в пустую пробирку (приемник), охлаждаемый снаружи ледяной водой, налитой в стакан. Пробирку нагревают сначала осторожно, потом сильно. Метилметакрилат, который образуется в результате деполимеризации плексигласа, собирается в приемнике (жидкость желтоватого цвета). Желтый цвет метилметакрилата обусловлен присутствием примесей – продуктов термического разложения органического стекла.

Для выявления двойной связи в молекулах метилметакрилата к содержимому пробирки-приемника добавляют при встряхивании 1,5–2 мл бромной воды. Бромная вода обесцвечивается.

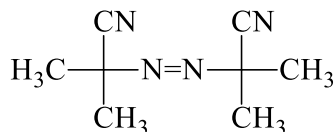
Напишите уравнения реакций: деполимеризации полиметилметакрилата (плексигласа) и взаимодействия метилметакрилата с бромной водой.

Задания для самостоятельной работы

1. Напишите схему полимеризации бутадиена в присутствии металлического натрия, если известно, что полимер содержит около 70% звеньев 1,2-присоединения и 30% звеньев 1,4-присоединения. Предложите механизм реакции.

2. Предложите механизм реакции сополимеризации бутадиена и изобутилена в присутствии $\text{BF}_3 + \text{HF}$.

3. Хлоропреновый каучук получают радикальной полимеризацией хлоропрена. Предложите механизм реакции, в качестве инициатора используйте *азо-бис(изобутиронитрил)*:



4. Как из 2,3-диметилбутадиена-1,3 получить гександион-2,5 в три стадии?

5. Чем отличается по химическому строению натуральный каучук от гуттаперчи? Приведите фрагмент

молекулы стереорегулярного бутадиенового каучука.

Семинарское занятие № 12

Получение алкенов (2 ч)

Программные вопросы

Дегидрогалогенирование алкилгалогенидов. Дегидратация спиртов, дегалогенирование вицинальных дигалогенидов. Термическое разложение гидроксидов тетраалкиламмония по Гофману. Дегидрирование алканов, стереоселективное восстановление алкинов до *цис*-алкенов на катализаторе Линдлара. Восстановление алкинов диимидом, натрием в жидком аммиаке. Моногидроборирование алкинов. Реакция Виттига. Альдольно-кетоновая конденсация.

Литература: 3, 6, 8–10.

Теоретическая подготовка

Для синтеза алкенов чаще всего применяется 1,2-элиминирование. Для проведения этих реакций в лабораторных условиях используется преобразование галогеналканов и алкилсульфонатов, которое индуцируется основаниями. Алкилсульфонаты легко могут быть получены из соответствующих спиртов. Для того, чтобы предотвратить побочные реакции, такие, как, например, замещение, очень важно правильно выбрать основание.

Стерически объемные основания способствуют преимущественно элиминированию. Наряду с распространенными гидроксидом калия, метилатом натрия и коллидином в отдельных случаях возможно использование *трет*-бутилата калия в диметилсульфоксиде (ДМСО) или эфире, этилдиизопропиламина (основание Хюнига) и 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундецена-7 (ДБУ).

Спирты легко дегидратируются в кислой среде, например, в присутствии серной или 85%-й фосфорной кислоты. Следует обратить внимание на то, что третичные спирты уже в присутствии гидросульфата натрия или следов йода превращаются в олефины. При гидролизе продуктов

взаимодействия реактивов Гриньяра с кетонами раствором хлорида аммония также могут образовываться алкены.

Перечисленные реакции элиминирования могут проходить по механизмам *E-1*, *E-2* и в отдельных случаях по механизму *E-1cB*.

Другими важными реакциями является термическое *цис*-элиминирование ацетатов и ксантогенатов, а также элиминирование оксидов селена, которое проходит через 2,3-сигматропный сдвиг. Недостатком элиминирования из соединений типа $\text{H}-\text{C}_\beta-\text{C}_\alpha-\text{X}$ является низкая регио- и стереоселективность, так как обычно есть несколько способных к отщеплению атомов $\text{C}_\beta-\text{H}$.

Кроме того, надо учитывать стереохимические предпосылки (антикопланарное положение групп, отходящих при *E-2*-элиминировании), а также различное соотношение продуктов, образующихся в реакциях Зайцева и Гофмана при использовании различных реагентов и оснований.

Олефины можно получить также путем образования $\text{C}-\text{C}$ -связи с последующим элиминированием из образующегося соединения, типа $\text{Y}-\text{C}_\beta-\text{C}_\alpha-\text{X}$ (реакция Виттига, реакция Виттига-Хорнера).

E- или *Z*-олефины с достаточно высокой степенью стереоселективности можно получить восстановлением ацетиленов литием в жидком аммиаке, а также алюмогидридом лития в эфире или гидрированием с использованием в качестве катализатора системы палладий–углерод–сульфат бария–хинолин. *Z*-олефины получают также преобразованием ацетиленов в винилсиланы и последующим стереоселективным обменом силильной группы на водород.

К другим методам синтеза алкенов относятся взаимодействие винилкупратов с α,β -ненасыщенными карбонильными соединениями, окислительное декарбоксилирование карбоновых кислот, а также сигматропные перегруппировки аллиловых эфиров и реакции фрагментации.

Подготовка к выполнению экспериментального задания

Задание 1. Получение этилена

В сухую пробирку наливают 5 мл смеси для получения этилена (этиловый спирт и концентрированная серная кислота в объемном отношении 1:2). При смешивании этанола с серной кислотой образуется этилсерная кислота – кислый эфир. Напишите уравнение реакции образования этилсерной кислоты.

В реакционную смесь добавляют несколько кипятыльников (кусочков битого фарфора, кварцевого песка) – для равномерного кипения реакционной смеси, закрывают пробирку пробкой с газоотводной трубкой и закрепляют ее в штативе. В середину газоотводной трубки вставляют хлоркальциевую трубку с натронной известью, помещенной между двумя неплотными ватными тампонами. Натронная известь должна быть в виде кусочков, газообразные вещества должны свободно проходить через неё (иначе может произойти несчастный случай: если выход для газов закрыт, под их давлением пробка может выскочить и кипящая реакционная смесь, содержащая концентрированную серную кислоту, будет выброшена из пробирки).

Пробирку со смесью для получения этилена осторожно нагревают, следя за тем, чтобы вспенивающуюся жидкость, не перебросило в хлоркальциевую трубку. Выделяющийся этилен поджигают.

Напишите уравнение реакции образования этилена из этилсерной кислоты (реакция идет при температуре около 170°C). Кроме основной реакции – сернокислой дегидратации этилового спирта проходит несколько побочных реакций. Одна из самых важных – окислительно-восстановительная. Концентрированная серная кислота при высокой температуре окисляет органическое вещество (в том числе и этанол) до углерода и оксида углерода (IV) – реакционная смесь чернеет. При этом кислота восстанавливается до оксида серы (IV), который может реагировать с бромной водой (и с перманганатом калия) подобно этилену. Поэтому этилен отделяют от примеси оксида серы (IV). Кислотные оксиды (SO₂,

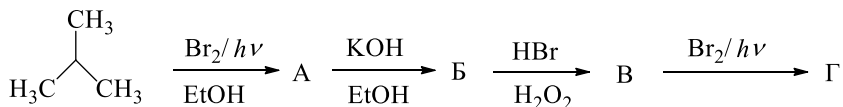
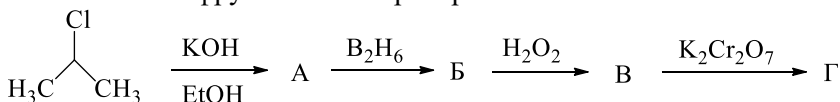
CO₂) поглощают натронной известью, помещенной в хлоркальциевую трубку.

Напишите уравнения реакций оксидов SO₂ и CO₂ с натронной известью.

Задания для самостоятельной работы

1. Из 2-бромпропана получите 3-бромпропен (в несколько стадий).

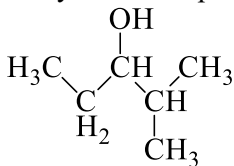
2. Расшифруйте схемы преобразований:



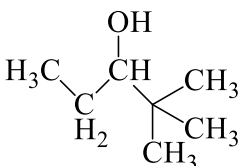
3. Предложите способы получения 2-метилбутена-2.

4. Какие алкены могут быть получены при термическом крекинге 2,3,6-триметил-4-этилоктана?

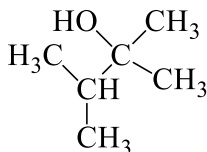
5. Какие алкены образуются при дегидратации следующих спиртов:



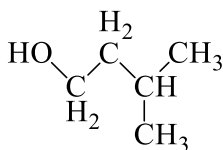
А



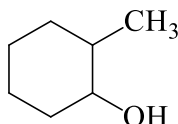
Б



В



Г



Д

6. При дегидрировании 95,0 г гомологов бензола

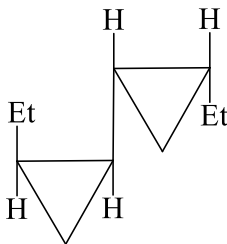
образовался ненасыщенный углеводород (с одной двойной связью), который может присоединить 76,0 г брома. Напишите все возможные структурные формулы исходного углеводорода, если выход первой реакции 60%, а второй – 100%.

7. Спирт молекулярной формулы $C_6H_{14}O$ путем дегидратации превратили в олефин C_6H_{12} , а при окислении последнего хромовой смесью получили ацетон $[(CH_3)_2CO]$. Какое строение имели олефин и исходный спирт?

8. Вещество состава $C_6H_{13}I$ было обработано спиртовым раствором едкого кали. Полученный продукт подвергли озонолузу, в результате чего образовалась смесь уксусной кислоты (CH_3COOH) и изобутанового $[(CH_3)_2CHCHO]$ альдегида. Какова структура исходного йодистого алкила?

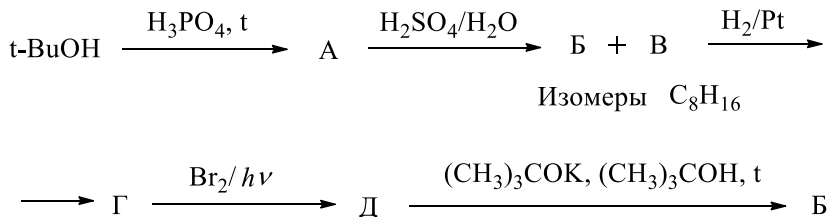
9. Исходя из ацетилена, этилбромида и любых других необходимых реагентов, получите *транс*-1-дейтеробутен-1 и 2-дейтеробутен-1.

10. Из ацетилена, этилбромида, хлороформа, неорганических реагентов и необходимых катализаторов получите следующее соединение:



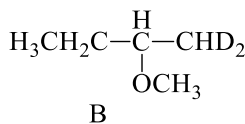
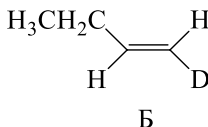
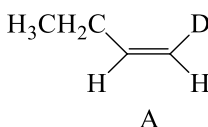
11. Исходя из ^{14}C -пропанола-1, меченого по всем атомам углерода, и любых других реагентов, не содержащих ^{14}C , получите (*E*)-2-бромгексен-2, все атомы углерода которого мечены ^{14}C .

12. Расшифруйте цепь превращений:



13. Из ацетилена и других необходимых реагентов получите 2-метилбутадиен-1,3. Напишите структурную формулу его аддукта с малеиновым ангидридом, отразив пространственное строение.

14. Используя любые необходимые реагенты, превратите бутин-1 в следующие соединения:



15. Из бутена-2, метилбромид и любых других необходимых реагентов получите *цис*- и *транс*-изомеры пентена-2.

Семинарское занятие № 13

Олефины с активированной двойной связью (2 ч)

Программные вопросы

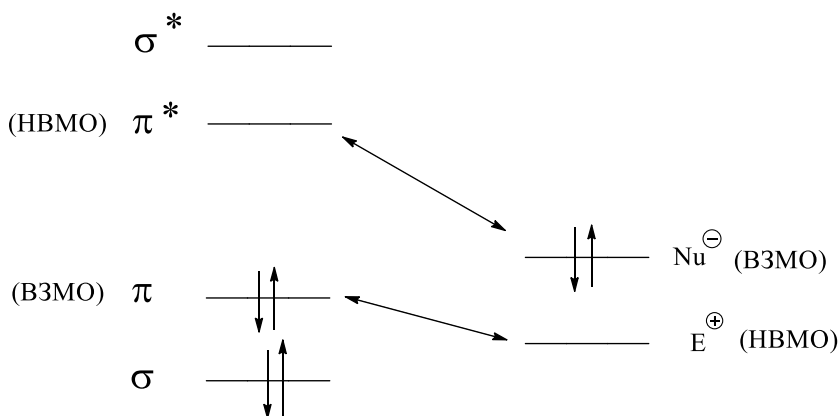
Двойная связь, активированная электронодонорными и электроноакцепторными заместителями. Влияние заместителей на скорость реакции присоединения. Зависимость ориентации присоединения от вида заместителей, атакующей частицы и растворителя.

Литература: 1, 3, 6, 9–12.

Теоретическая подготовка

Граничными орбиталями ВЗМО и НСМО алкенов является занятая π - и вакантная π^* - орбитали. То есть, в реакциях

с электрофилами (E^+) будет участвовать π -орбиталь, а в реакциях с нуклеофилами (Nu^-) – π^* -орбиталь связи $C=C$. В большинстве случаев простые алкены легко вступают в реакции с электрофилами, а с нуклеофилами реагируют с большим трудом. Это объясняется тем, что обычно НСМО большинства электрофилов по энергии близки к энергии π -ВЗМО алкенов, тогда как ВЗМО большинства нуклеофилов лежат значительно ниже π^* -НСМО.



Объяснение реакционной способности алкенов по отношению к электрофилам и нуклеофилам с помощью метода МО.

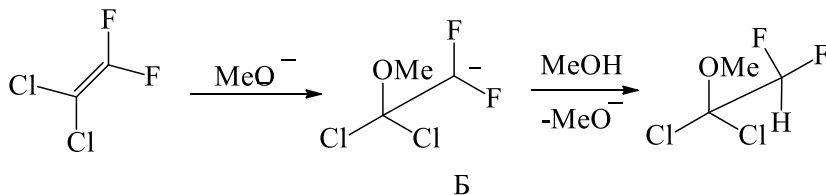
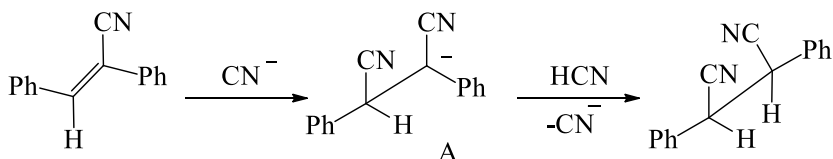
Для реакции электрофильного присоединения к двойной связи следует ожидать увеличения скорости реакции при наличии электронодонорных алкильных заместителей и ее уменьшение при наличии электроноакцепторных заместителей при двойной связи. Действительно, скорость присоединения хлора и брома к двойной связи резко возрастает при переходе от этилена к его метилзамещённым производным. Например, скорость присоединения брома к тетраметилэтилену в 105 раз выше, чем скорость его присоединения к бутену-1. Такое огромное ускорение указывает на высокую полярность переходного состояния и высокую степень разделения зарядов в

переходном состоянии и согласуется с электрофильным механизмом присоединения.

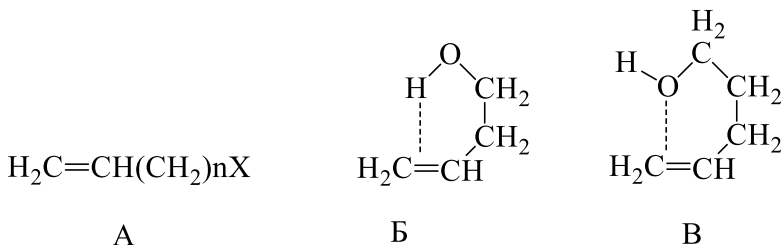
Введение электроноакцепторных групп в ароматическое ядро ведет к торможению электрофильного замещения. То же самое справедливо и для реакций присоединения к алкенам. Введение электроноакцепторных групп тормозит присоединение, которое инициируется электрофилами, однако те же группы активируют присоединение, которое инициируется нуклеофилами. Эффективность обоих процессов уменьшается в следующем ряду заместителей:



Аналогичное влияние оказывают такие заместители, как SOR , SO_2R и F . Эти заместители действуют, уменьшая плотность π -электронов на атомах углерода алкена и облегчая тем самым подход нуклеофила Y^- и, что особенно важно, способствуя делокализации отрицательного заряда на карбанионном интермедиате, который образуется (например, соединения (А) и (Б)). Эта делокализация, как правило, еще более эффективна, если она включает мезомерную делокализацию, как в интермедиате (А), а не только индуктивный электроноакцепторный эффект, как в интермедиате (Б):

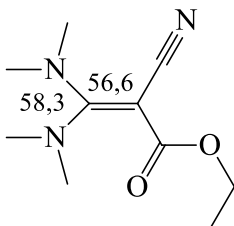


В приведённых ниже соединениях типа (А) наблюдается существенное влияние функциональной группы X на реакционную способность двойной связи. Это влияние невозможно объяснить обычными электронными эффектами, поэтому считают, что для этих соединений возможны конформации, в которых функциональная группа взаимодействует с двойной связью через пространство; при этом происходит либо снижение электронной плотности двойной связи [см. формулу (Б)], или ее повышение [формула (В)].

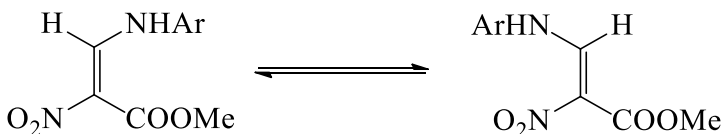


Барьер вращения вокруг двойной связи у простых алкенов (этилен, бутен-2) достигает 250–270 кДж/моль. Если у двойной связи есть функциональные группы, обуславливающие поляризацию этой связи или делающие его частью сопряженной системы, барьер вращения снижается. Это зафиксировано, например, для соединений типа $\text{ABC}=\text{CXY}$, где А, В – электронодонорные группы (например, SR), а X,Y – электроноакцепторные группы (например, CN, COOR) барьер вращения вокруг поляризованной таким образом двойной связи снижается до 60–100 кДж/моль.

В сопряженных системах барьеры вращения вокруг двойной и одинарной связи могут сравниваться; конфигурационные преобразования становятся такими же легкими, как конформационные. Примером этого может быть этиловый эфир 2-циано-3,3-бис-диметиламиноакриловой кислоты [приведены барьеры вращения вокруг соответствующих связей (ΔG , кДж/моль)].



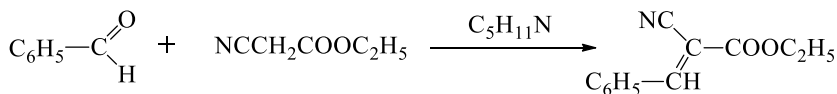
Очень легкая *Z,E*-изомеризация по двойной связи происходит и у нитроенаминов. Барьер взаимопревращения при комнатной температуре составляет около 63 кДж/моль.



Рассмотренные примеры легкого взаимопревращения *цис-транс*-форм представляют собой исключение; обычно π -диастереомеры – устойчивые вещества, которые в обычных условиях сохраняют свою индивидуальность.

Подготовка к выполнению экспериментального задания

Задание 1. Получение бензилиденцианоксусного эфира

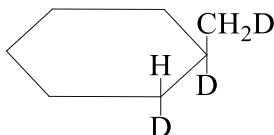
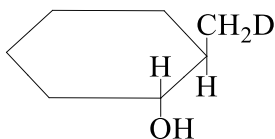


В химический стакан на 50 мл наливают 3,0 мл (30 ммоль) бензальдегида, 20 мл этанола и 3,2 мл (30 ммоль) этилового эфира цианоксусной кислоты. Смесь перемешивают на магнитной мешалке при комнатной температуре в течение 3–5 мин и добавляют 2 капли пиперидина. Реакционную смесь продолжают перемешивать при комнатной температуре в течение 30–45 мин. Осадок, выделяют на воронке Бюхнера и промывают на фильтре дважды по 3 мл 48%-м этанолом и дважды по 3 мл гексаном. Выход 5,1 г (85%).

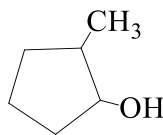
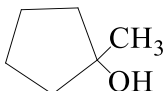
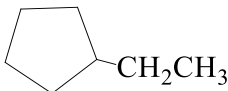
Бензилиденцианоуксусный эфир – бесцветное кристаллическое вещество (в виде ваты), хорошо растворимое в ацетоне, частично – в спирте, нерастворимое в гексане, петролейном эфире, воде. $M = 201,226$. Т. пл. $54-55^{\circ}\text{C}$.

Задания для самостоятельной работы

1. Какие продукты образуются при присоединении HCl или Br_2 в присутствии меченого LiBr^* к $\text{ClCH}=\text{CHOC}_2\text{H}_5$?
2. Какие продукты образуются при присоединении HCl или Cl_2 в воде к следующим соединениям: $\text{N}\equiv\text{CCH}=\text{CHOCN}_3$, $\text{EtCH}=\text{CHPh}$.
3. Какие продукты образуются при присоединении HCl или Br_2 в присутствии меченого LiBr^* к $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$?
4. Из метилениклогексана и любых других необходимых реагентов (некоторые содержат изотопную метку) получите следующие соединения:



5. Используя любые необходимые реагенты, превратите метилениклогептан в следующие соединения:



Семинарское занятие № 14

Ненасыщенные карбонильные соединения и кислоты (2 ч)

Программные вопросы

Свойства α,β -ненасыщенных карбонильных соединений, обусловленные их строением. Получение акролеина. Реакции α,β -ненасыщенных карбонильных соединений с нуклеофилами и

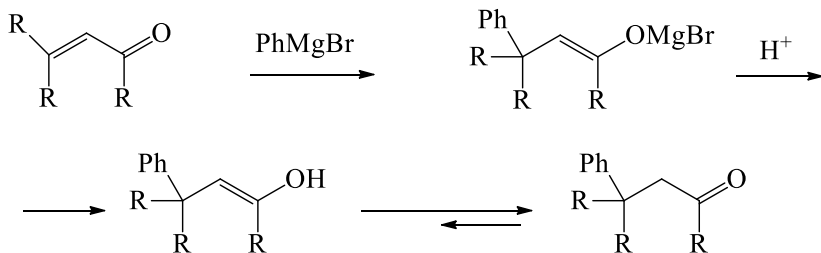
магнийорганическими соединениями. Получение йодзамещённых кетонов, присоединение бромоводорода. Восстановление и полимеризация α,β -ненасыщенных карбонильных соединений. Получение ненасыщенных кислот и их производных. Различия в физических свойствах изомеров этилен-1,2-дикарбоновых кислот, обусловленные их строением. Химические свойства ненасыщенных кислот.

Литература: 3, 4, 9–11, 15–17.

Теоретическая подготовка

К числу наиболее типичных заместителей, которые активируют алкен для нуклеофильной атаки, относится группа $C=O$ в таких α,β -ненасыщенных соединениях, как $RCH=CHCHO$, $RCH=CHCOR'$, $RCH=CHCO_2Et$ и т.д. Поскольку карбонильная группа в таких соединениях сама может подвергаться нуклеофильной атаке, возникает вопрос, будет преобладать присоединение по связи $C=C$ или $C=O$, или 1,4-присоединение по системе $C=C-C=O$. Действительно, последний тип присоединения при использовании, например, реактива Гриньяра обычно ведет к тому же продукту, который можно было бы получить при присоединении по связи $C=C$ – вследствие таутомерного преобразования енола, образующегося первоначально.

Будет ли нуклеофильное присоединение проходить преимущественно как 1,4-присоединение или по группе $C=O$, зависит от того, обратима данная реакция или нет. Если она обратима, тогда образование продукта контролируется термодинамически (равновесно) и преобладать будет 1,4-присоединение:



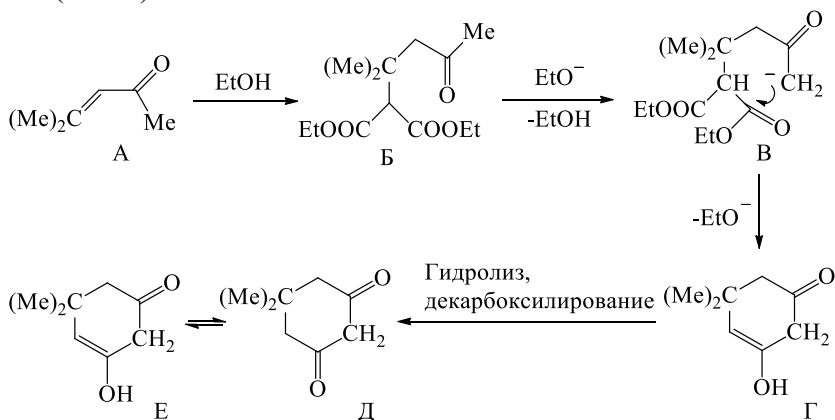
Это связано с тем, что C–C-аддукт (A), полученный в ходе 1,4-присоединения, термодинамически более устойчив, чем C=O-аддукт (B), поскольку первый содержит терминальную π -связь группы C=O, а она сильнее чем терминальная π -связь группы C=C:



Стерическое затруднение на одном участке молекулы может сильно активировать присоединение на другом её участке. Например, было показано, что PhCH=CHCHO почти на 100% присоединяет PhMgBr к группе C=O, тогда как в случае соединения PhCH=CHCOCH_3 тот же реагент почти на 100% присоединяется к C=C-связи. Это также отражает снижение «карбонильной» активности C=O-группы в ряду альдегид > кетон > эфир, которое ведет к росту доли C=C-присоединения.

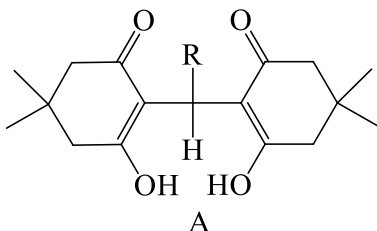
Амины, тиолы, OH^- и т.д. также присоединяются к β -углеродному атому α,β -ненасыщенных соединений и эфиров, но наиболее важные реакции соединений, содержащих группировки C=C–C=O – это реакции Михаэля с карбанионами; в этих реакциях образуются углерод–углеродные связи. Хорошим примером является синтез 1,1-диметилциклогександиона-3,5 (димедона) (Д) из 2-метилпентен-2-она-4 (окись мезитила) (А) и карбаниона

$^-\text{CH}(\text{CO}_2\text{Et})_2$:



Собственно, реакция Михаэля завершается образованием аддукта (Б), но обработка его основанием (EtO^-) ведет к карбаниону (В), который в свою очередь может атаковать карбонильный атом углерода одной из CO_2Et -групп. Поскольку EtO^- – хороший нуклеофуг, то он отходит и в результате циклизации образуется соединение (Г), что напоминает реакцию Дикмана. Гидролиз и декарбоксилирование оставшейся CO_2Et -группы ведёт затем к желаемому конечному продукту (Д), который ~ на 100% существует в енольной форме (Е).

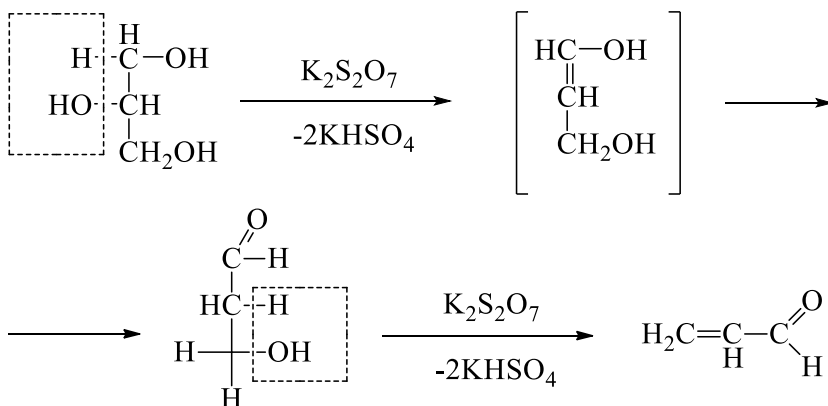
Димедон является ценным реагентом для выборочной идентификации и разделения альдегидов и кетонов, так как он легко образует производные А с альдегидами, но не с кетонами. Эта избирательность, несомненно, вызвана главным образом стерическими препятствиями.



Подготовка к выполнению экспериментального задания

Задание 1. Получение акролеина

В сухую пробирку насыпают слоем в 1 см KHSO_4 и смачивают его двумя каплями глицерина. Смесь сильно нагревают. Когда из пробирки начнут выделяться тяжелые пары с резким запахом (акролеин), ее закрывают пробкой с изогнутой газоотводной трубкой. Конiec трубки опускают в другую пробирку с 2 мл воды, опущенную в стакан с ледяной водой. Продолжают нагревание в течение 2–3 мин до прекращения образования белого пара. Гидросульфат калия при сильном нагревании превращается в пиросульфат калия $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$, который отнимает воду. Химизм процесса:



Раствор акролеина делят на 4 части и проводят с ними реакции на выявление альдегидной группы и двойной связи. Альдегидную группу выявляют качественной реакцией с фуксинсернистой кислотой. Для этого к раствору акролеина подливают равный объем раствора фуксинсернистой кислоты – появляется красно-фиолетовая окраска. Со второй частью раствора акролеина проводят реакцию с $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

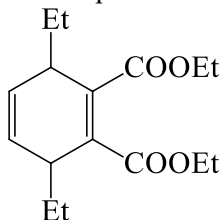
Двойную связь в молекуле акролеина открывают реакциями с водным раствором перманганата калия и с бромной водой. При добавлении бромной воды к раствору акролеина

происходит её обесцвечивание.

Напишите уравнения реакций: взаимодействия акролеина с гидроксидом меди (II), с водным раствором KMnO_4 (реакция Вагнера) и с бромной водой.

Задания для самостоятельной работы

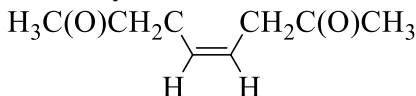
1. Из ацетилена, этилбромид, формальдегида и других необходимых реагентов получите соединение А. Напишите структурную формулу продукта реакции соединения А с хлороформом и водной щелочью в присутствии ТЭБАХ (хлорида триэтилбензиламония), причем конечный продукт содержит только два атома хлора.



А

2. Напишите схему реакции присоединения йодоводорода к акриловой (пропеновой) кислоте. Какими факторами обусловлено прохождения этой реакции против правила Марковникова?

3. Из ацетилена, метилбромид и других необходимых реагентов получите следующее соединение:



4. Какие продукты образуются при присоединении HCl или Br_2 в присутствии меченого LiBr^* к $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOOH}$?

5. Какие продукты образуются при присоединении ICl или $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ в метаноле (с последующим демеркурированием) к следующему соединению: $\text{CH}_2=\text{CHCOOEt}$.

6. Приведите структурные формулы всех возможных изомеров состава $\text{C}_{12}\text{H}_{22}$ и назовите их по международной номенклатуре.

7. Из гексена-3 и любых других необходимых реагентов получите гексаналь.

8. Из бутена-1 и любых других необходимых реагентов получите пентин-1.

Семинарское занятие № 15 Циклоалкены (2 ч)

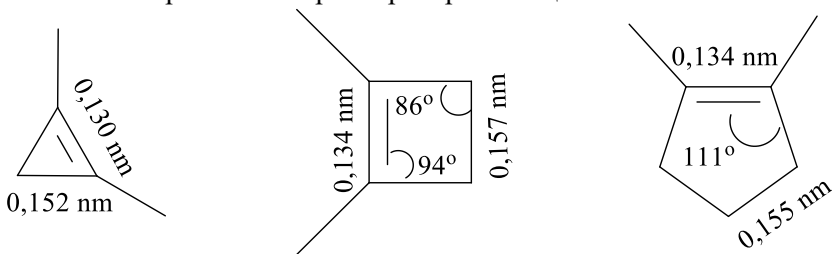
Программные вопросы

Номенклатура циклоалкенов. Конформационная изомерия. Составляющие факторы внутренней энергии молекулы: байеровское, питцеровское напряжения, отталкивание сближенных в пространстве заместителей. Методы получения, физические и химические свойства. Повышенная способность ненасыщенных циклов к процессам изомеризации во время реакций. Получение из циклопентадиена стабильного циклопентадиенильного аниона с ароматическими свойствами.

Литература: 2, 3, 9–12.

Теоретическая подготовка

Геометрические параметры простых циклоалкенов:

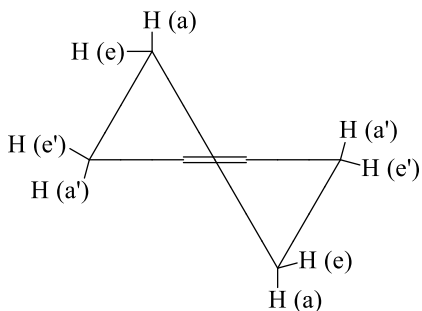
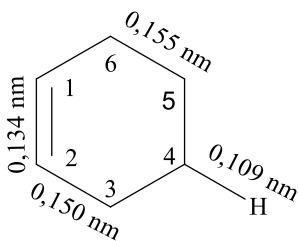


У циклобутена все валентные углы почти прямые; наблюдается некоторое удлинение углерод–углеродной связи, противостоящей двойной связи. Для цикlopentена наиболее выгодной считают конформацию конверта, которая характерна и для его насыщенного аналога. При появлении в кольце цикlopentена карбонильной группы оно становится плоским.

Энергии напряжения (в кДж/моль) в простых циклоалкенах уменьшаются в ряду: циклопропен (224) > циклобутен (125) >> циклопентен (21) > циклогексен (5). У циклогептена и циклооктена энергии напряжения снова несколько возрастают (до 20–25 кДж/моль). Найденные из термохимических данных энергии напряжения этих и более сложных структур закономерно связаны с геометрическими характеристиками.

Одно из тщательно изученных соединений с двойной связью в цикле – циклогексен. Рентгено- и электронографическими методами установлено, что он существует в конформации полукресла. Атомы водорода метиленовых групп, находящихся в аллильных положениях (3 и 6) по отношению к двойной связи, имеют так называемую псевдоэкваториальную (e') и псевдоаксиальную (a') ориентации. Истинные экваториальные (e) и аксиальные (a) положения в циклогексене есть только у атомов C⁴ и C⁵.

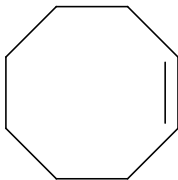
Введение двух двойных связей в шестичленное кольцо ведет к еще большему его уплощению; так, циклогексадиен-1,4 практически плоский. Если же двойные связи являются экзоциклическими, конформация его существенно не изменяется; например, циклогександион-1,4 имеет обычную конформацию кресла.



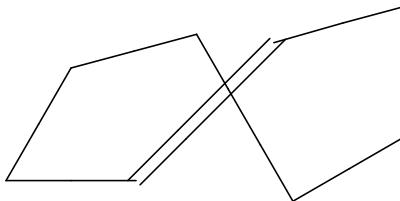
Циклогептен по данным спектров ЯМР принимает конформацию кресла, циклогептатриен – конформацию ванны.

У циклооктена существуют два π -диастереомера – *цис*-циклооктен и *транс*-циклооктен. *Транс*-циклооктен в

отличие от обычных олефинов имеет значительный дипольный момент (0,8 Д). Это соединение способно существовать в виде пары оптических антиподов. Какова же в данном случае природа асимметрии? У простых алкенов плоскость, в которой расположены ненасыщенные атомы и их четыре ближайших заместителя, является плоскостью симметрии молекулы; оптической активностью не обладают даже алкены с четырьмя различными заместителями при двойной связи. Другое дело, если двойная связь входит в состав не очень большого цикла; полиметиленовый мостик, смыкающий концы двойной связи, выходит из плоскости и вся молекула становится асимметричной. Примером соединений такого типа является оптически активный *транс*-циклооктен. Рентгенографическим методом и по данным спектров КД установлена его абсолютная конфигурация.



Цис-циклооктен



Транс-циклооктен

При переходе к высшим гомологам подвижность кольца растет и устойчивые оптически активные соединения получить уже не удастся. Так, *транс*-циклононен существует в оптически активном виде только при -80°C , полупериод его рацемизации при 0°C составляет 4 мин (для *транс*-циклооктена 105 лет!) У *транс*-циклодецена период полурацемизации составляет 20 с; это соединение не удается получить в оптически активной форме.

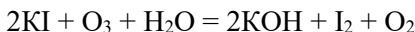
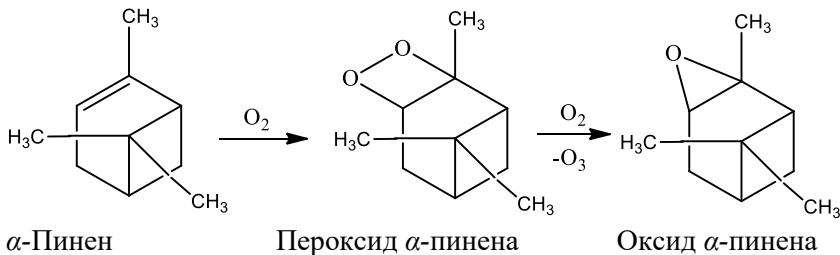
При введении заместителей в *транс*-циклоалкены создаются условия для существования диастереомерных форм; у *транс*-циклооктена эти формы устойчивы, у *цис*-циклодецена равновесие диастереомеров удалось зафиксировать только с помощью спектров ЯМР.

Подготовка к выполнению экспериментального задания

Задание 1. Окисление α -пинена кислородом воздуха

К терпенам относятся углеводороды состава $C_{10}H_{16}$. Различают терпены ациклические, моно- и бициклические; они содержат соответственно три, две и одну двойную связь. Поэтому терпены дают реакции, характерные для ненасыщенных углеводородов. Одним из самых доступных терпенов является α -пинен, составляющий основу скипидара.

В пробирку наливают 1,5 мл 1%-го раствора KI, 1–2 капли крахмального клейстера и 0,5 мл скипидара. Содержимое пробирки встряхивают, затем ставят пробирку в штатив. Постепенно появляется синяя окраска. При окислении α -пинена кислородом воздуха сначала образуется пероксид пинена; затем от пероксида отщепляется один атом кислорода и присоединяется к молекулярному кислороду с образованием озона. Некоторое количество пероксида терпенов окисляет йодид калия, в результате чего образуется свободный йод, дает окраску с крахмалом:

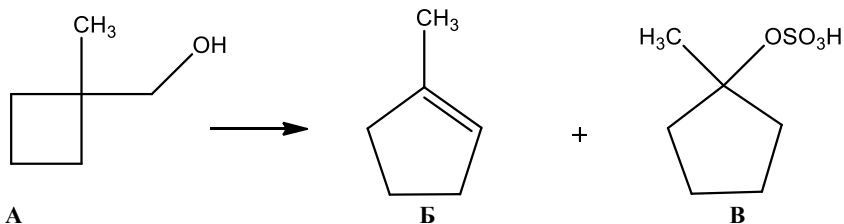


Задания для самостоятельной работы

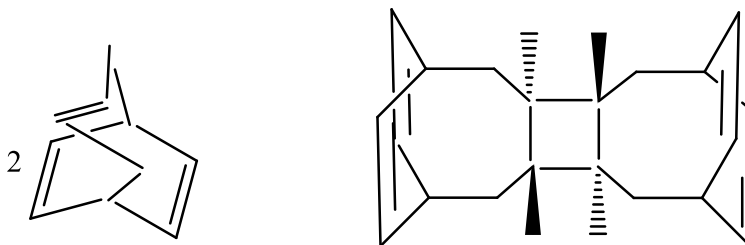
1. Предложите схему синтеза из циклогексанола:

- а) моно-дейтероциклогексана;
- б) 1,2-дидейтероциклогексана;
- в) 1,2,3-тридейтероциклогексана.

2. При взаимодействии спирта А с серной кислотой на холоде образуется несколько продуктов, в том числе Б и В. Объясните их образования.



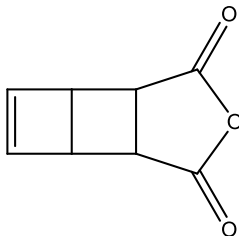
3. Объясните, почему даже при жестких условиях невозможно получить продукт [2+2]-циклоприсоединения незамещенного этилена, в то время как бицикло[4.2.2.]дека-транс-3-цис-7,9-триен димеризуется при обычных условиях:



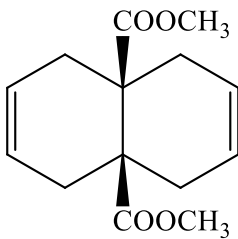
4. Какие продукты образуются при присоединении ICl или $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ в метаноле (с последующим демеркурированием) к 1-фенилциклогексену.

5. Получите 1-(дейтерометил)циклопентен с 1-(хлорметил)-циклопентана и неорганических реагентов.

6. Из малеинового ангидрида, бутадиена-1,3 и неорганических реагентов получите соединение А, которое является предшественником бензола Дьюара.



7. Исходя из бутадиена, ацетилена и формальдегида, получит диен:



Перечень тем рефератов

1. Алкены – природные и синтетические молекулы.
2. Алкены – полупродукты в синтезе полимеров.
3. Функционализация алкенов как метод повышения их реакционной способности.
4. Активированные алкены – акцепторы реакции Михаэля.
5. Производные этилена на «службе» медицины.
6. Роль непредельных соединений в многообразии красок растений.
7. Современные достижения химии полимеров, полученных из производных олефинов.
8. Изменение и введение функций в молекулы алкенов.
9. Биологическая роль непредельных карбоновых кислот.
10. Природные источники производных этилена.

Заключение

В учебном пособии рассмотрен один из основных классов органической химии – олефины. Соединения такого типа нашли широкое применение, как в крупнотоннажном органическом синтезе, так и в парфюмерной промышленности и в производстве лакокрасочных и душистых веществ.

Химия активированных олефинов является важной составляющей подготовки химика, ее изучение тесно связано с фундаментальными химическими дисциплинами, которые преподают в начале курса органической химии.

В новых стандартах высшего образования органическая химия, безусловно, остается фундаментальным предметом, поскольку получение студентами знаний химических основ всего живого на планете позволит улучшить подготовку специалиста в химической отрасли, медицине и сельском хозяйстве. Владение знаниями по химии активированных олефинов позволит обеспечить высокое качество подготовки химиков. Это пособие может быть полезно для учителей химии и специалистов химической промышленности.

Рекомендуемая литература

1. Агрономов, А. Е. Избранные главы органической химии / А. Е. Агрономов. – М. : Химия, 1990. – 560 с.
2. Белецкая, И. П. Химия карбанионов / И. П. Белецкая. – М. : Химия, 1978. – 302 с.
3. Боровлев, И. В. Органическая химия: термины и основные реакции / И. В. Боровлев. – М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. – 359 с.
4. Вацуρο, К. В. Именные реакции в органической химии / К. В. Вацуρο, Г. Л. Мищенко. – М. : Химия, 1976. – 187 с.
5. Глоссарий терминов, используемых в теоретической органической химии (рекомендации ИЮПАК) // Журнал органической химии. – 2001. – Т. 37. Вып. 1–7.
6. Днепровский, А. С. Теоретические основы органической химии / А. С. Днепровский, Т. И. Темникова. – Л. : Химия, 1991. – 560 с.
7. Курц, А. Л. Задачи по органической химии с решениями / А. Л. Курц, М. В. Ливанцов, А. В. Чепраков, Л. И. Ливанцова, Г. С. Зайцева, М. М. Кабачник. – М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – 264 с.
8. Кэри, Ф. Углубленный курс органической химии / Ф. Кэри, Р. Сандберг. – М. : Химия, 1981. – Т. 1, 2.
9. Ластухин, Ю. А. Органическая химия / Ю. А. Ластухин, С. А. Воронов. – Львов : Генезис, 2000. – 697 с.
10. Магеррамов, А. М. α -Цианотиоацетамид / А. М. Магеррамов, Н. Г. Шихалиев, В. Д. Дяченко, И. В. Дяченко, В. Г. Ненайденко. – М. : Техносфера, 2018. – 224 с.
11. Марч, Д. Органическая химия. Реакции, механизмы и структура / Д. Марч. – М. : Мир, 1987. – Т. 1–4.
12. Потапов, В. Н. Стереохимия: учеб. пособие для вузов / В. Н. Потапов. – М. : Химия, 1988. – 464 с.
13. Реутов, О. А. Органическая химия / О. А. Реутов, А. Л. Курц, К. П. Бутин. – М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2004. – Т. 1–4.

14. Сайкс, П. Механизмы реакций в органической химии / П. Сайкс. – М. : Химия, 1991. – 448 с.
15. Титце, Л. Domino-реакции в органическом синтезе / Л. Титце, Г. Браше, К. Герике. – М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. – 671 с.
16. Химическая энциклопедия. / Под ред. И. Л. Кнунянц. – М. : Большая российская энциклопедия, 1998. – Т. 1–5.
17. Химия алкенов / Под ред. С. Патая. – Л. : Химия, 1969. – 406 с.
18. Шабаров, Ю. С. Органическая химия / Ю. С. Шабаров. – М. : Химия, 2000. – 848 с.

Учебное издание

**КАЛАШНИК Инна Николаевна
ДЯЧЕНКО Владимир Данилович**

ХИМИЯ АКТИВИРОВАННЫХ ОЛЕФИНОВ

Учебное пособие

2-е изд., перераб., доп. и испр.

В авторской редакции

Редактор – И. Н. Калашник
Дизайн обложки – В. Д. Дяченко
Корректор – Е. Г. Полупаненко
Верстка – В. Д. Дяченко

Подписано в печать 26.12.2023. Бумага офсетная.
Гарнитура Times New Roman.
Печать ризографическая. Формат 60×88/16. Усл. печ. л. 5,12.
Тираж 100 экз. Заказ № 123.

Издатель ФГБОУ ВО «ЛГПУ»
«Книта»
ул. Оборонная, 2, г. Луганск, 291011. Т/ф: +7-857-258-03-20
e-mail: knitaizd@mail.ru