

ДИЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ. КЛАССИФИКАЦИЯ ДИЕНОВ. ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ СОПРЯЖЕННЫХ ДИЕНОВ И АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Т. А. Колевич, Вадим Э. Матулис, Виталий Э. Матулис

1. Диеновые углеводороды. Классификация

В молекулах алкадиенов содержатся две двойные связи C=C. Эта особенность строения отражена в названии класса **–диены**. В зависимости от взаимного расположения двойных связей C=C в молекулах, различают диены с изолированными, сопряженными и кумулированными двойными связями:

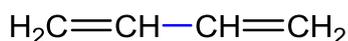


пентадиен-1,4

диены с **изолированными** двойными связями



гексадиен-1,5

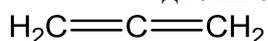


бутадиен-1,3

диены с **сопряженными** двойными связями

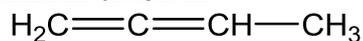


метилбутадиен-1,3



пропадиен

диены с **кумулированными** двойными связями



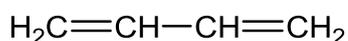
бутадиен-1,2

В молекулах диенов с изолированными связями двойные связи C=C разделены двумя или более одинарными связями. В молекулах сопряженных диенов связи C=C разделены одной одинарной связью. В молекулах кумулированных диенов двойные связи C=C следуют друг за другом.

Наибольшее практическое значение имеют диены с сопряженными двойными связями.

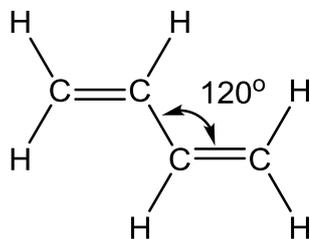
2. Строение диеновых углеводородов с сопряженными двойными связями

Рассмотрим строение сопряженных диенов на примере бутадиена-1,3:



бутадиен-1,3

Все четыре атома углерода в молекуле находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. Три гибридные орбитали каждого атома углерода располагаются в одной плоскости под углом 120° . Таким образом, атомы в молекуле бутадиена-1,3 располагаются в одной плоскости, валентные углы равны 120° :



Негибридизованные p -орбитали каждого атома углерода располагаются перпендикулярно плоскости молекулы и параллельны друг-другу, что создает условия для их взаимного перекрывания. При перекрывании негибридизованных p -орбиталей образуются π -связи:

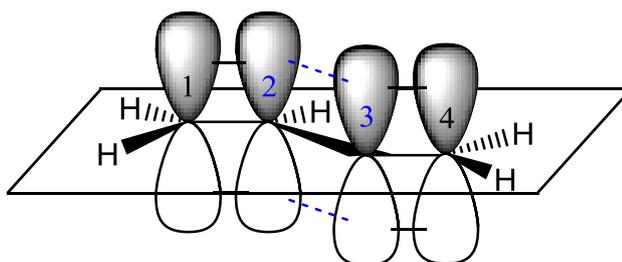
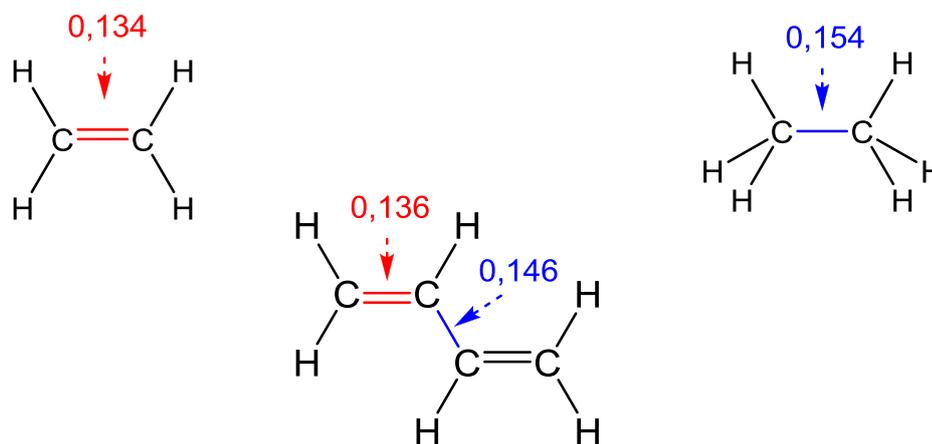


Схема образования π -связей в молекуле бутадиена-1,3

Из рисунка видно, что перекрывание негибридизованных p -орбиталей происходит между связанными двойными связями атомами углерода C(1)=C(2) и C(3)=C(4). Но, кроме того, в данной молекуле имеется перекрывание p -орбиталей между *вторым* и *третьим* атомами углерода. Таким образом, π -связи в молекуле бутадиена-1,3 не являются изолированными, они образуют единую *сопряженную* систему, охватывающую все четыре атома углерода. Другими словами, π -электроны в молекуле бутадиена не принадлежат отдельным связям. В этом случае говорят, что π -электроны *делокализованы*.

Сопряжение приводит к некоторому выравниванию длин двойных и одинарных связей в молекуле бутадиена-1,3:



Длины связей (нм) в молекуле бутадиена-1,3 в сравнении с длинами связей в молекулах этилена и этана

Из рисунка видно, что двойные связи в молекуле бутадиена-1,3 несколько длиннее, чем в молекуле этилена, в то время как связь C(2)–C(3) в молекуле бутадиена-1,3 существенно короче, чем одинарная связь в молекуле этана.

Эффект сопряжения оказывает влияние и на химические свойства диенов. Так, например, при присоединении к молекуле бутадиена-1,3 одной молекулы брома могут быть получены два продукта (без учета *цис-транс*-изомерии). Один из них образуется в результате присоединения молекулы брома по любой из двойных связей (продукт *1,2-присоединения*). В этом случае бутадиен-1,3 ведет себя подобно алкенам. Другой продукт получается в результате *1,4-присоединения*:



ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

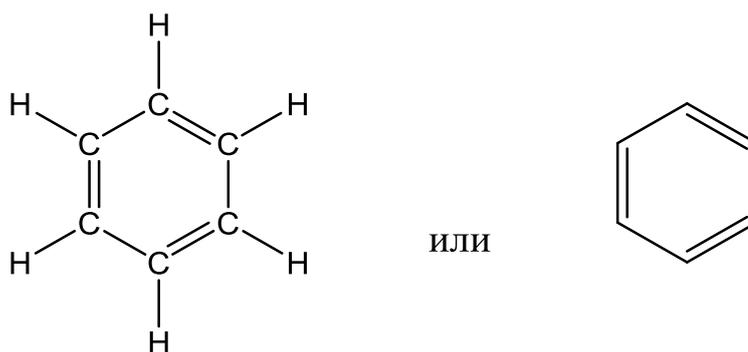
1. Какое минимальное число атомов углерода может содержать молекула алкадиена?
2. Приведите общую молекулярную формулу алкадиенов.
3. Напишите структурные формулы алкадиенов состава C_5H_8 и назовите их по систематической номенклатуре. Какие из них являются изомерами углеродного скелета, а какие – изомерами

положения двойных связей? Укажите алкадиены с изолированными, сопряженными и кумулированными двойными связями.

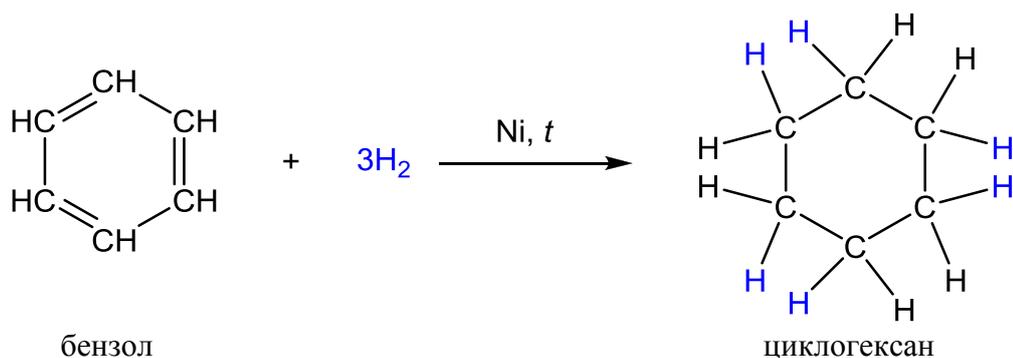
4. Группа атомов $\text{CH}_2=\text{CH}-$ называется винильной группой. Какой из диенов имеет тривиальное название дивинил. Приведите название дивинила по систематической номенклатуре.
5. Напишите уравнения реакций бромирования изопрена с образованием 1,2,3,4-тетрабром-2-метилбутана, 3,4-дибром-3-метилбутена-1 и 3,4-дибром-2-метилбутена-1. В результате взаимодействия исходных веществ образуется еще один продукт (без учета цис-транс-изомерии). Напишите его структурную формулу и уравнение реакции получения.
6. Напишите уравнения реакций 1,2- и 1,4-присоединения бромоводорода к изопрену. Назовите продукты реакций. Учтите, что присоединение происходит по правилу Марковникова.

3. Ароматические углеводороды. Бензол. Строение молекулы

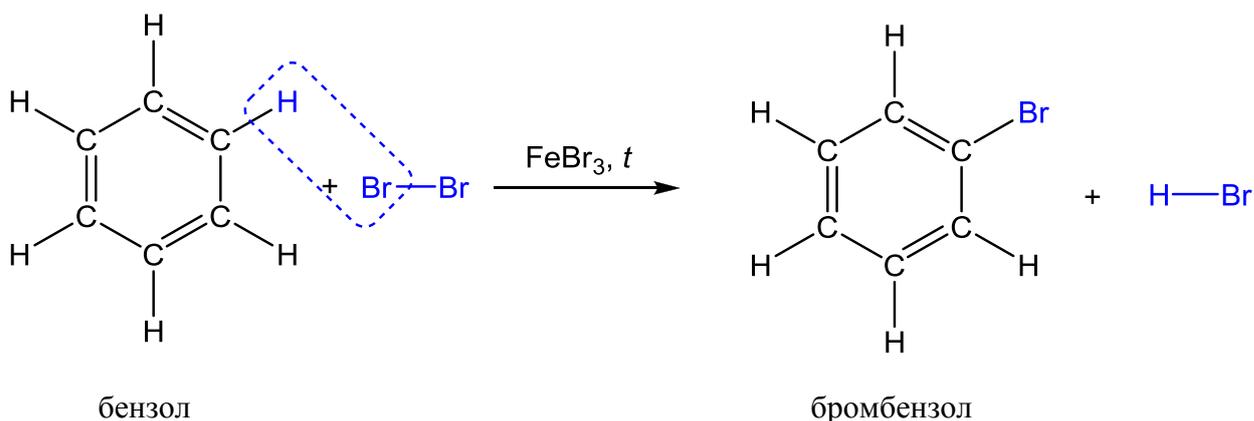
Молекулярная формула бензола C_6H_6 . Открыл бензол великий английский физик Майкл Фарадей. В 1825 году ему удалось выделить бензол из каменноугольной смолы. Позже были установлены простейшая CH и молекулярная C_6H_6 формулы бензола. Однако долгое время не удавалось установить строение молекулы данного вещества. Через сорок лет после открытия бензола немецкий химик Август Кекуле сделал правильное предположение о циклическом строении молекулы бензола:



Представленные формулы бензола называют формулами Кекуле. Формула Кекуле показывает, что молекула бензола имеет плоское строение, валентные углы равны 120° . Из формулы Кекуле также следует, что для гидрирования одной молекулы бензола до циклогексана требуются три молекулы водорода:

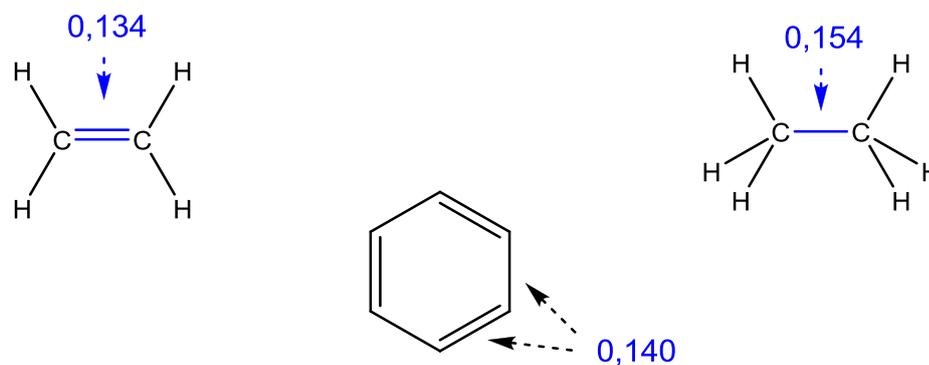


Все эти выводы подтверждаются экспериментальными данными. Однако формула Кекуле не объясняет ряд особых свойств бензола. Так, бензол не вступает в качественные реакции на двойную С=С связь. Он, в отличие от алкенов, не обесцвечивает бромную воду и раствор перманганата калия. В присутствии катализатора бензол реагирует с галогенами, однако при этом происходит не присоединение галогена, а замещение атома водорода в молекуле бензола на галоген:



Кроме того, экспериментально установлено, что все связи С–С в молекуле бензола имеют одинаковую длину. Столь необычные свойства бензола удалось объяснить только в XX веке, используя современную теорию строения вещества.

Рассмотрим строение молекулы бензола более подробно. Из формулы Кекуле следует, что двойные связи в молекуле бензола являются сопряженными. На примере бутадиена-1,3 мы видели, что сопряжение ведет к некоторому выравниванию длин двойных и одинарных связей. В молекуле бензола сопряжение настолько сильное, что длины всех связей С–С становятся одинаковыми:



Длины связей (нм) в молекуле бензола в сравнении с длинами связей в молекулах этилена и этана

Таким образом, нельзя говорить о наличии в молекуле бензола двойных или одинарных связей между атомами углерода. π -Электроны в молекуле бензола *делокализованы* и образуют не три отдельные π -связи, а единую π -систему (*сопряженную систему π -связей*):

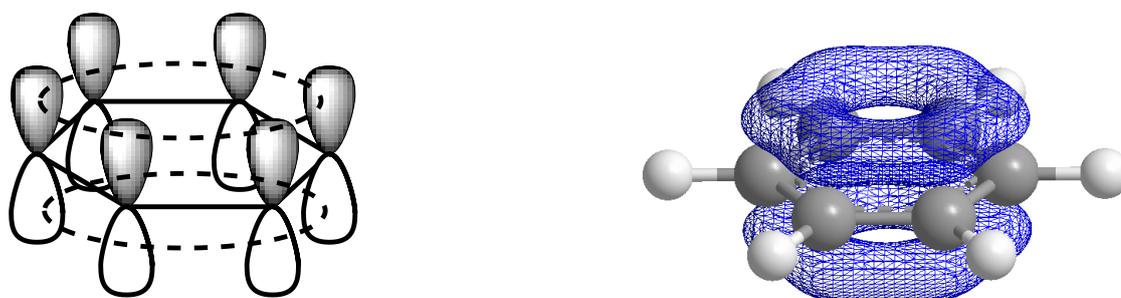
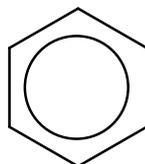


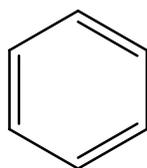
Схема образования единой системы π -электронов в молекуле бензола

Поскольку π -электронная плотность распределяется в молекуле бензола равномерно между всеми атомами углерода, то все связи между атомами углерода оказываются совершенно одинаковыми.

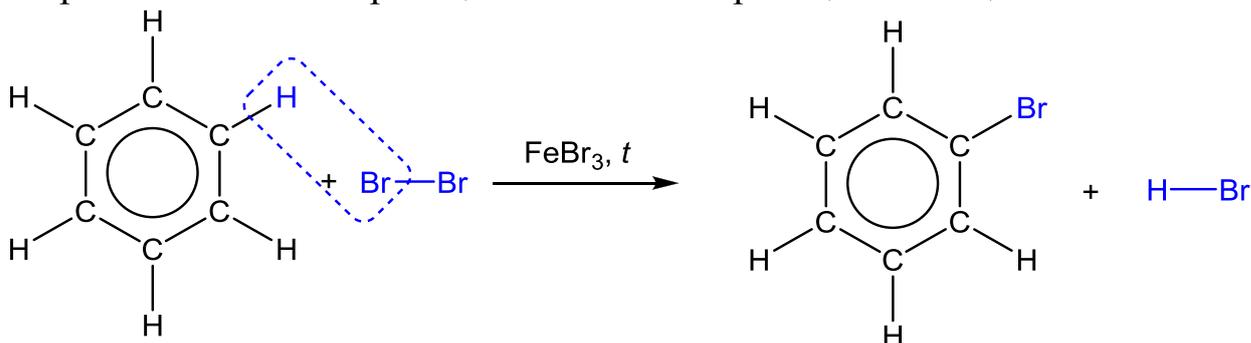
Чтобы показать равномерность распределения π -электронной плотности в молекуле бензола, его структурную формулу часто изображают в виде шестиугольника с окружностью внутри:



В данной формуле шестиугольник отображает σ -связи между атомами углерода, а окружность – систему π -связей. Наряду с этой формулой, и сейчас нередко пользуются формулой Кекуле, учитывая при этом, что она неточно передает строение бензола:



Делокализация π -электронов придает молекуле бензола дополнительную устойчивость. Поэтому для бензола характерны реакции, в которых сопряженная система π -связей в молекуле сохраняется. Такими реакциями являются реакции замещения:



Для осуществления этой реакции бензол смешивают в пробирке с бромом и добавляют катализатор FeBr_3 . О протекании реакции можно судить по выделению бромоводорода, изменяющего цвет влажной индикаторной бумажки, помещенной в верхнюю часть пробирки. Продукт бромирования бензола называется *бромбензол*.

Как видно, в этой реакции единая система π -электронов сохраняется.

В реакцию присоединения с бромной водой бензол не вступает, поскольку при этом происходило бы нарушение сопряженной системы π -связей.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. В чем состоит главная особенность строения молекулы бензола? Почему бензол не вступает в качественные реакции на двойные $\text{C}=\text{C}$ связи?
2. Какие химические реакции (присоединения или замещения) более характерны для бензола и почему? Приведите уравнения реакций этена с бромной водой и бензола с бромом в присутствии катализатора.
3. Напишите структурную формулу ближайшего гомолога бензола – толуола. Укажите число σ -связей в молекуле толуола?
4. В результате сжигания 1,17 г твердого при нормальных условиях углеводорода было получено 2,016 дм³ (н. у.) углекислого газа и 0,81 г воды. Углеводород не обесцвечивает бромную воду. Предложите состав и строение этого соединения.