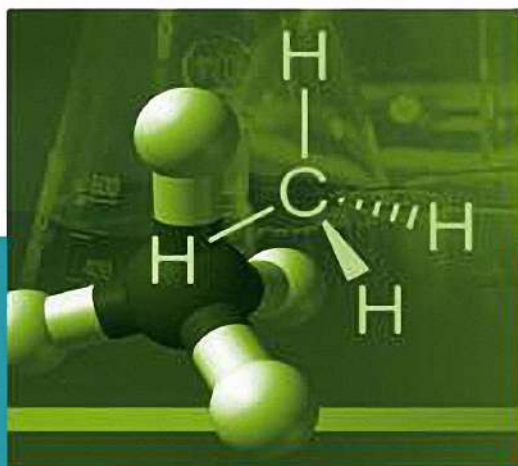


СРЕДНЕЕ
ПРОФЕССИОНАЛЬНОЕ
ОБРАЗОВАНИЕ

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ



И. А. Пресс



E.LANBOOK.COM

И. А. ПРЕСС

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебное пособие



ЛАНЬ

• САНКТ-ПЕТЕРБУРГ • МОСКВА • КРАСНОДАР •
2021

УДК 547
ББК 24.2я723

П 73 Пресс И.А. Органическая химия : учебное пособие для СПО / И. А. Пресс. — Санкт-Петербург : Лань, 2021. — 432 с. — Текст : непосредственный.

ISBN 978-5-8114-7074-7

В учебном пособии рассмотрены основные теоретические положения современной органической химии, вопросы номенклатуры органических соединений, классификация и механизм органических реакций. Учебный материал модульно структурирован, каждый модуль содержит подробные решения типичных заданий, а также тренировочные тесты, позволяющие анализировать успешность изучения каждой темы. Рассмотрение отдельных классов органических соединений подразумевает обсуждение таких вопросов, как структурные особенности и характер химических связей, номенклатура и изомерия, методы получения, физические и химические свойства, аспекты практического применения. Наличие в тексте рубрик «Немного истории», «Узнайте больше», «Хотите поэкспериментировать?» придает учебному материалу определенную эмоциональную окраску, способствующую организации некоего виртуального диалога автора с читателями. Расшифровку понятий и терминов можно найти в глоссарии. Перечень именных реакций и терминов содержит более 400 наименований. Биографический справочник позволяет читателю ознакомиться с личностями тех ученых, трудами которых создана и продолжает плодотворно развиваться на современном этапе органическая химия.

Настоящее издание предназначено для студентов средних профессиональных учебных заведений, изучающих органическую химию.

ЛР № 065466 от 21.10.97

Гигиенический сертификат 78.01.10.953.П.1028

от 14.04.2016 г., выдан ЦГСЭН в СПб

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ЛАНЬ»

lan@lanbook.ru; www.lanbook.com

196105, Санкт-Петербург, пр. Юрия Гагарина, д.1, лит. А.

Тел.: (812) 336-25-09, 412-92-72.

Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

ГДЕ КУПИТЬ

по России и зарубежью

«ЛАНЬ-ТРЕЙД». 196105, Санкт-Петербург, пр. Юрия Гагарина, 1, лит. А

Тел.: (812) 412-85-78, 412-14-45, 412-85-82; тел./факс: (812) 412-54-93

E-MAIL: TRADE@LANBOOK.RU; ICQ: 446-869-967

WWW.LANBOOK.COM

в Москве и в Московской области

«ЛАНЬ-ПРЕСС». 109387, Москва, ул. Летняя, д. 6

Тел.: (499) 722-72-30, (495) 647-40-77; E-MAIL: LANPRESS@LANBOOK.RU

в Краснодаре и в Краснодарском крае

«ЛАНЬ-ЮГ». 350901, Краснодар, ул. Жлобы, д. 1/1

тел.: (861) 274-10-35; e-mail: lankrd98@mail.ru

Для розничных покупателей:

интернет-магазин

Издательство «Лань»: HTTP://WWW.LANBOOK.COM

магазин электронных книг

GLOBAL F5: HTTP://GLOBALF5.COM/

Обложка
Ю. В. ГРИГОРЬЕВА

© Издательство «Лань», 2021

© И. А. Пресс, 2021

© Издательство «Лань»,

художественное оформление, 2021

ВВЕДЕНИЕ

Термин «органическая химия» введен Й. Я. Берцелиусом в 1806 г., хотя истоки этой науки относятся к глубокой древности. Название «органическая химия» происходит из разделения химических соединений на неорганические (полученные из минералов) и органические (растительного и животного происхождения). Часто органическую химию называют химией соединений углерода. Предметом изучения этой области химии являются *органические соединения* — соединения углерода с рядом других химических элементов. Наибольшее количество соединений углерод образует с так называемыми элементами-органогенами: Н, N, О, S, Р. Однако среди них встречаются соединения, более близкие по свойствам к неорганическим. В частности, к ним относят оксид углерода (II), оксид углерода (IV), угольную кислоту и ее соли — все это объекты изучения неорганической химии.

К настоящему времени число известных органических соединений приближается к 20 млн и увеличивается ежегодно на 250–300 тыс. Органические соединения имеют разнообразную структуру, которая определяется уникальной способностью атомов углерода соединяться друг с другом простыми и кратными связями в цепи и циклы, образовывать соединения с практически неограниченным числом атомов, образовывать прочные связи почти со всеми элементами периодической системы, а также явлением изомерии — существованием разных по свойствам веществ, обладающих одним и тем же составом и молекулярной массой.

Многочисленность и многообразие органических соединений определяют значение органической химии как крупнейшей области современной химии. Органические соединения играют ключевую роль в существовании живых организмов. Органические вещества содержатся во всех растительных и животных организмах, входят в состав продуктов питания, различных видов топлива, служат основой синтетических волокон, а также используются в качестве лекарств, красителей, средств защиты урожая и т. д. Многие органические соединения участвуют в процессах, протекающих в живой природе (ферменты, гормоны, витамины).

Органическая химия активно интегрируется в другие химические науки в единой системе естественнонаучного знания. Так, на стыке органической химии и биохимии возникла биоорганическая химия, а взаимопроникновения органической и неорганической химии дали химию элементоорганических соединений (в частности, металлоорганических, мышьякорганических, фосфорорганических и т. п.). Отдельный раздел органической химии составляет химия высокомолекулярных соединений — химия полимеров. Химия природных соединений изучает строение и свойства органических соединений растительного и животного происхождения.

Начальный период развития химических знаний относится к временному периоду примерно до IV в. н. э. и связан с сугубо практическим использованием природных веществ и материалов. Этот период называют периодом практической химии: человечество постигало и осваивало методы переработки природного органического сырья в жизненно необходимые продукты. Люди уже тогда знали о спиртовом и уксуснокислом брожении, крашении природными красителями (индиго и ализарином), умели дубить кожу, варить мыло, использовать природные масла, жиры, сахар, крахмал, смолы и т. д. Химии как науки в древности не существовало.

Развитие химических знаний в Средние века (приблизительно до XVI в.) связано с алхимией. Период алхимии не отличался значительным прогрессом в изучении органических соединений, да и число известных тогда индивидуальных органических веществ было весьма незначительным. Усилия алхимиков были направлены на поиск философского камня — вещества, способного, по их предположениям, превращать неблагородные металлы в благородные, прежде всего в золото. В качестве достижений алхимического периода в области органических веществ можно указать выделение некоторых эфирных масел и получение крепкого винного спирта, считавшегося одним из веществ, из которых можно приготовить философский камень.

Развитие химии в XVI в. впервые пошло по двум существенно различающимся направлениям: металлургическому, основателем которого стал Агрикола, и медицинскому, основанному Парацельсом. Период «медицинской химии» — ятрохимии — продолжался до начала XIX в. и ознаменовался существенными достижениями в области выделения индивидуальных органических соединений из природного сырья: из растений были получены некоторые эфирные масла, приготовлен диэтиловый эфир, сухой перегонкой древесины получены древесный (метиловый) спирт и уксусная кислота, из винного камня — винная кислота, из янтаря — янтарная кислота, перегонкой свинцового сахара — уксусная кислота.

Именно в этот период развития химии А. Лавуазье разработал основные количественные методы определения состава химических соединений, а И. Я. Берцелиус впервые сформулировал понятие органических (животных и растительных) веществ и выделил органическую химию в самостоятельную науку. Он стал основоположником теории витализма (от *лат.* *vitalis* — жизненный). Берцелиус считал, органические соединения могут образовываться только в живом организме под влиянием особой «жизненной силы», получить их искусственным путем в принципе невозможно. Учение витализма опровергли Ф. Велер, который получил мочевины из цианата аммония, А. Кольбе, синтезировавший уксусную кислоту из угля, серы, хлора и воды, М. Бертло, получивший аналоги природных жиров взаимодействием глицерина и жирных кислот и этиловый спирт гидратированием этилена в присутствии серной кислоты (до этого этиловый спирт получали только брожением сахаросодержащих веществ), А. М. Бутлеров, синтезировавший сахароподобное соединение из формалина. В итоге к середине XIX в. теория витализма была полностью опровергнута экспериментом.

В первой половине XIX в. был накоплен обширный опытный материал и сделаны первые обобщения, определившие бурное развитие органической химии: развиты методы анализа органических соединений (И. Я. Берцелиус, Ю. Либих, Ж. Дюма, М. Шеврель), создана теория радикалов (Ф. Велер, Ж. Гей-Люссак, Ю. Либих, Ж. Дюма) как групп атомов, переходящих неизменными из исходной молекулы в конечную в процессе реакции; теория типов (Ш. Жерар, 1853), в которой органи-

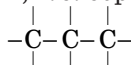
ческие соединения конструировались из неорганических веществ — «типов» (тип водорода, воды, хлористого водорода, аммиака) замещением в них атомов на органические фрагменты; введено понятие изомерии (Й. Я. Берцелиус).

Исследования Э. Франкланда (1852) металлоорганических соединений позволили установить четырехвалентность углерода, заложить основы теории валентности (Ф. А. Кекуле, 1858) и постулировать существование простых и кратных углерод-углеродных связей. В 1858 г. А. Купер ввел понятие валентного штриха.

Ф. А. Кекуле предложил обозначать атом углерода в виде символа «С» с четырьмя чертами (валентностями), отходящими под равными углами:



Далее было установлено, что в молекулах органических соединений атомы углерода могут соединяться друг с другом, т. е. образовывать углеродные цепи (1858):



С тех пор и по настоящее время химики используют язык так называемых конституционных (структурных) формул органических соединений, в которых связи между отдельными атомами обозначаются с помощью одного (простая или одинарная связь), двух (двойная) или трех (тройная) валентных штрихов.

Положения о четырехвалентности углерода и его способности образовывать цепи явились важными предпосылками создания А. М. Бутлеровым классической теории химического строения (1861).

Идея А. М. Бутлерова о взаимном влиянии атомов была блестяще развита впоследствии его учеником В. В. Марковниковым.

Теория химического строения определила дальнейшее бурное развитие органической химии: в 1865 г. Ф. А. Кекуле предложил формулу бензола, позднее высказал идею об осцилляции связей; В. В. Марковников и А. М. Зайцев сформулировали ряд правил, впервые связавших направление химической реакции с химическим строением вступающего в реакцию вещества. Экспериментальные данные И. Вислиценуса (1873) об идентичности структурных формул (+)-молочной кислоты (из кислого молока) и (+/-)-молочной кислоты послужили толчком для создания стереохимической теории (Я. Вант-Гофф и Ж. Ле Бель, 1874), в которой постулировалось тетраэдрическое строение фрагмента с четырехвалентным атомом углерода, что в случае четырех различных заместителей предсказывало существование пространственно-зеркальных изомеров; для соединений с двойной связью (тетраэдры соединяются по ребру) — наличие геометрической изомерии. На этой основе возникла стереохимия — наука о трехмерной ориентации атомов в молекулах и вытекающих отсюда следствиях, касающихся свойств соединений.

Работами А. Байера, К. Лаара, Л. Клайзена, Л. Кнорра развиты представления о таутомерии — подвижной изомерии. Все эти теоретические представления способствовали мощному развитию синтетической химии.

С середины XIX в. работами выдающихся ученых Ш. Жерара, А. М. Бутлерова, Ж. Дюма, А. Кекуле, Э. Франкланда, А. Купера начинается бурное развитие органической химии, которое к началу XX в. привело к созданию органического синтеза. Создаются первые промышленные производства органических соединений (А. Гофман, У. Перкин-старший — синтетические красители: мовеин, фуксин, цианиновые и азокрасители). Усовершенствование открытого Н. Н. Зининым (1842) способа синтеза анилина послужило основой создания анилиноокрасочной

промышленности. В лаборатории А. Байера синтезированы природные красители — индиго, ализарин, индигоидные, ксантеновые, антрахиноновые.

К концу XIX в. были получены все важнейшие представители углеводов, спиртов, альдегидов и кетонов, карбоновых кислот, галогено- и нитропроизводных, азот- и серосодержащих структур, гетероциклов ароматической природы. Разработаны методы получения диенов, алкинов и алленов (А. Е. Фаворский). Открыты многочисленные реакции конденсации (Ш. Вюрц, А. П. Бородин, У. Перкин, Л. Клайзен, А. Михаэль, Ш. Фридель, Дж. Крафтс, Э. Кневенагель и др.). Исключительные успехи были достигнуты Э. Фишером в изучении углеводов, белков и пуринов, в использовании ферментов в органическом синтезе (1894), им же был осуществлен синтез полипептидов. Основой промышленности душистых веществ становятся работы О. Валлаха по химии терпенов. Выдающимися даже для нашего времени являются пионерские работы Р. Вильштеттера (установление структуры кокаина (1897) и хлорофилла (1907–1911)). Фундаментальный вклад в развитие органического синтеза был внесен В. Гриньяром (1900–1920) и Н. Д. Зелинским (1910) — создание исключительно плодотворного метода синтеза магнийорганических соединений и открытие каталитических превращений углеводов; последнее способствовало становлению и развитию химии нефти. Химия свободных радикалов началась с работ М. Гомберга (1900), открывшего трифенилметильный радикал, и была продолжена работами А. Е. Чичибабина, Г. Виланда и Ш. Гольдшмидта.

В конце XIX в. теория химического строения, разработанная А. М. Бутлеровым, обогатилась стереохимическими представлениями Я. Вант-Гоффа и А. Ле-Беля, а с начала XX в. в органическую химию активно внедряются электронные представления Д. Томсона, В. Косселя, Г. Льюиса, К. Ингольда, Р. Робинсона, Л. Полинга.

Разработка Ф. Преглем в начале XX в. методов микроанализа органических веществ способствовала дальнейшему быстрому развитию химии природных соединений, что ознаменовалось работами Виланда (1910) по установлению природы желчных кислот, А. Виндауса (1913–1915) — природы холестерина, Г. Фишера (1927–1929) по синтезу таких ключевых соединений, как порфирин, билирубин и гемин, У. Хоурса — по установлению структуры углеводов, синтезу витамина С, П. Каррера, Р. Куна (1911–1939) — по получению каротиноидов и витаминов В₂, В₆, Е и К. Химия алкалоидов, половых гормонов, терпенов была создана работами А. Бутенандта (1929–1961), Л. Ружички (1920–1924), А. П. Орехова и Р. Робинсона.

К середине XX в. органический синтез претерпевает бурное развитие. Это определялось открытием таких основополагающих процессов, как получение алкенов с помощью илидов (Г. Виттиг, 1954), диеновый синтез (О. Дильс, К. Альдер, 1928), гидроборирование непредельных соединений (Г. Браун, 1959), синтез нуклеотидов и синтез гена (А. Тодд, Х. Корана). Не менее значительными были успехи в области химии металлоорганических соединений (А. Н. Несмеянов, Г. А. Разуваев). В 1951 г. был осуществлен синтез ферроцена, установление «сэндвичевой» структуры которого Р. Вудвордом и Дж. Уилкинсоном положило начало химии металлоценовых соединений и вообще химии органических соединений переходных металлов. В 1955 г. Э. О. Фишер синтезировал дибензолхром и разработал метод синтеза ареновых производных переходных металлов.

В 1920–1930-е гг. А. Е. Арбузов заложил основы химии фосфорорганических соединений, что впоследствии привело к открытию новых типов физиологически активных соединений, комплексонов и др.

В 1933 г. К. Ингольд провел изучение кинетики реакции замещения у насыщенного атома углерода, что привело к масштабному изучению кинетики большинства типов органических реакций.

Вторая половина XX в. ознаменовалась широким использованием в органической химии квантово-механических представлений. В 1931 г. Хюккель применил квантовую теорию для объяснения свойств альтернантных ароматических углеводородов, что послужило основанием нового направления в органической химии — квантовой химии. Методы молекулярных орбиталей в органической химии развивались от простого метода Хюккеля к методу валентных связей, ЛКАО-приближению и др. Широко используются представления о гибридизации атомных орбиталей. Этап проникновения орбитальных концепций в органическую химию открыла теория резонанса Л. Полинга (1931–1933) и далее продолжилась работами К. Фукуи, Р. Вудворда и Р. Хофмана о роли граничных орбиталей в определении направления химической реакции. Теория резонанса до сих пор широко используется в органической химии как метод описания строения органических молекул набором канонических структур с одинаковым положением ядер, но с разным распределением электронной плотности.

В 1960-е гг. Г. Шилл осуществил синтез таких «неклассических» соединений, как катенаны и ротаксаны.

В 1960–1980-е гг. Ч. Педерсен, Д. Крам и Ж. М. Лен стали основоположниками нового раздела органической химии — супрамолекулярной химии — химии межмолекулярных связей, изучающей ассоциацию двух и более химических частиц, а также структуру подобных ассоциаций. Были синтезированы краун-эфиры, криптанды и другие соединения этого структурного типа, способные образовывать прочные межмолекулярные комплексы. Супрамолекулярная химия выходит за рамки классической химии, исследующей структуру, свойства и превращения отдельных молекул. Если последняя имеет дело главным образом с реакциями, в которых происходят разрыв и образование валентных связей, то объектом изучения супрамолекулярной химии служат почти исключительно невалентные взаимодействия: водородная связь, электростатические взаимодействия, гидрофобные силы, структуры «без связи». За короткий срок супрамолекулярная химия развилась в обширную область знаний, включающую несколько направлений. Важнейшим направлением исследований последнего десятилетия стал синтез соединений, способных образовывать комплексы типа «гость — хозяин» с органическими молекулами. Это важно для разделения и очистки органических веществ, их активации, для создания лекарственных препаратов нового поколения и решения множества других научных и прикладных задач. Химики реально приблизились к важнейшей проблеме «молекулярного узнавания», решению задач по построению и изучению свойств «программированных» супрамолекулярных систем.

Открытия и научные разработки в области химической науки последних лет связаны в первую очередь с наносистемами. Исследователи из США разработали наноразмерную систему для контролируемой доставки лекарственных препаратов, при которой нанокапсулы высвобождают свое содержимое при строго заданных биологических условиях — специфическом значении pH. Многие противораковые препараты отличаются высокой токсичностью, в связи с которой необходима доставка этих препаратов непосредственно в клетки опухоли. Разработанный метод доставки лекарства позволит избежать повреждения здоровых тканей и проявления побочных эффектов различного характера. Наночастицы для системы готовят

из мезопористого оксида кремния диаметром 200 нм. Такая частица легко абсорбируется клеткой и переносит лекарства. Для того чтобы избежать проникновения переносимого лекарственного вещества через поры наночастицы, разработаны «наноклапаны», контролирующие процесс высвобождения лекарства из центра мезопористой частицы.

В 2013 г. Нобелевский комитет присудил премию по химии Мартину Карплусу, Майклу Левитту и Ари Варшелю за «создание многоуровневых моделей сложных химических систем». Исследования этих ученых заложили основы для создания мощных компьютерных программ, которые используются для понимания и предсказания химических процессов. В пресс-релизе Нобелевского комитета отмечается, что работы лауреатов, использовавших подходы квантовой химии, важны для понимания структуры и функции молекул в живых клетках, а также для создания новых лекарств.

Нобелевская премия по химии 2014 г. вручена разработчикам флуоресцентной микроскопии высокого разрешения американским ученым Эрику Бетцигу, Уильяму Мернеру и немцу Штефану Хеллю. Разработанные ими методы флуоресцентной микроскопии позволяют проводить наблюдения за внутриклеточными процессами в наномасштабах. Речь идет о принципиально новой микроскопии — микроскопии единичных молекул.

Границу разрешения или физический предел для максимального разрешения в традиционной оптической микроскопии предсказал в 1873 г. Эрнст Аббе, он составляет 0,2 мкм. Открытые лауреатами флуоресцентные молекулы позволяют вести наблюдение через микроскоп за предметами с размерами около 10 нм. Флуоресцентная микроскопия позволяет изучать строение разных объектов на очень малых масштабах с рекордно высоким разрешением. Преимущество этой методики в том, что она позволяет рассмотреть объекты, размеры которых значительно меньше предела разрешения обычного светового микроскопа. С помощью флуоресцентной микроскопии можно, в частности, изучать структуру отдельных живых клеток и молекул в них, что важно с точки зрения создания новых лекарств. «Новаторство ученых заключается в том, что световую микроскопию они подняли до уровня наноизмерений», — отмечается в пресс-релизе Нобелевского комитета. Их исследования позволяют визуализировать пути отдельных молекул внутри живых клеток. В частности, стало возможным наблюдать за поведением белков, ответственных за проявления болезней Альцгеймера и Паркинсона. Исследования ученых в настоящее время находят все большее применение в медицине и науке.

Подводя итоги данного исторического анализа, можно заключить, что современная органическая химия развивается на базисе тесного сотрудничества, взаимообогащения и взаимного инициирования теоретических представлений и химического эксперимента, прежде всего — органического синтеза.

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В МОЛЕКУЛАХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Краткие теоретические положения. *Причины многообразия органических соединений:*

1) способность атомов углерода соединяться друг с другом простыми (ординарными) и кратными (двойными и тройными) химическими связями;

2) способность атомов углерода образовывать соединения с практически неограниченным числом атомов, связанных в цепи, циклы, бициклы, трициклы, полициклы, каркасы и др.;

3) способность атомов углерода образовывать прочные химические связи почти со всеми элементами периодической системы;

4) явление изомерии.

Виды гибридизации атомных орбиталей атома углерода: sp , sp^2 и sp^3 .

Одинарные связи: (σ).

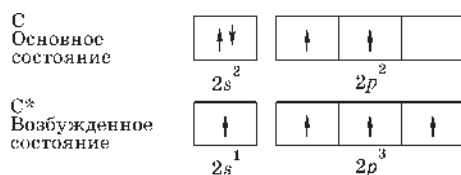
Кратные связи: двойные ($\sigma + \pi$) и тройные ($\sigma + 2\pi$).

Делокализация электронной плотности — равномерное распределение электронной плотности в молекуле с образованием единой π -электронной системы.

Водородная связь — сочетание электростатических и донорно-акцепторных взаимодействий между ковалентно связанным и положительно поляризованным атомом водорода и гетероатомом (F, O, N, реже Cl и S), обладающим одной или несколькими неподеленными электронными парами.

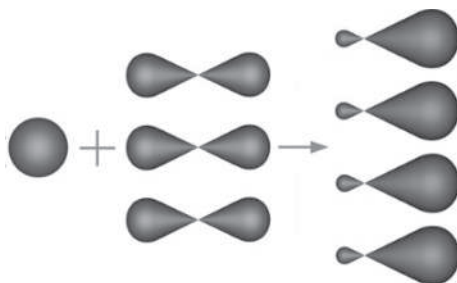
Число органических соединений в настоящее время приближается к 20 млн, причем оно увеличивается ежегодно на 250–300 тыс., тогда как неорганических — всего около 100 тыс. Причинами многообразия органических соединений являются: уникальная способность атомов углерода соединяться друг с другом простыми (ординарными) и кратными (двойными и тройными) химическими связями, образовывать соединения с практически неограниченным числом атомов, связанных в цепи, циклы, бициклы, трициклы, полициклы, каркасы и др., образовывать прочные химические связи почти со всеми элементами периодической системы, а также явление изомерии — возможность существования разных по физическим и даже химическим свойствам веществ, обладающих одинаковым качественным и количественным составом и одинаковой молекулярной массой.

Из всех химических элементов только углерод образует такое большое число химических соединений. Атом углерода (элемента второго периода и подгруппы 4A) имеет четыре валентных электрона: $2s^2 2p^2$. Их распределение по квантовым ячейкам в основном и возбужденном состояниях можно представить схемами:

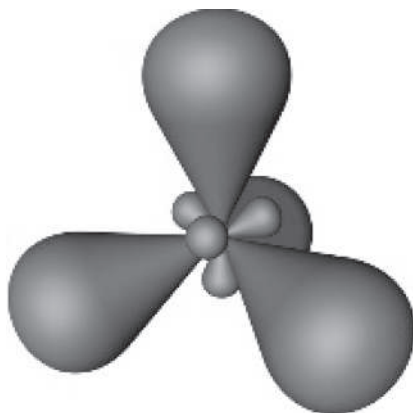


Четырехвалентное состояние атома углерода предполагает наличие одного неспаренного s - и трех неспаренных p -электронов. Особенность электронной структуры атома углерода заключается в возможности образования всех возможных видов гибридных атомных орбиталей: sp , sp^2 и sp^3 .

В случае sp^3 -гибридного состояния все имеющиеся p -орбитали атома углерода участвуют в процессе гибридизации. При этом образуются четыре одинаковые по форме гибридные орбитали:



Максимально симметричное расположение таких орбиталей, исходящих из одного центра — ядра атома — в пространстве, предполагает образование тетраэдра:



Таким образом, атом углерода в состоянии гибридизации sp^3 образует четыре одинарных ковалентных связи, образуя тетраэдрические структуры.

Это происходит, например, в молекуле метана и других *алканов* — предельных (насыщенных) углеводородов (рис. 1.1).

Если несколько sp^3 -гибридных атомов углерода соединяются в цепь, то углы между связями оказываются равными 109° . Это можно показать на молекулярных моделях, представленных на рисунке 1.2.

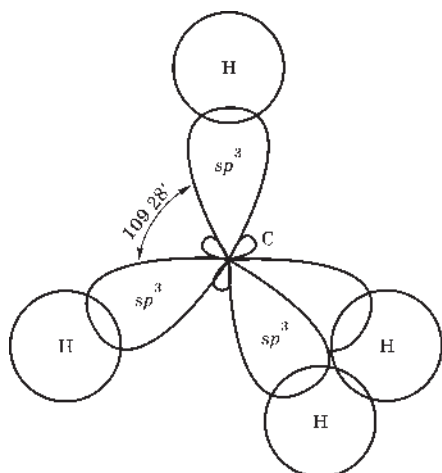


Рис. 1.1
Молекула CH_4

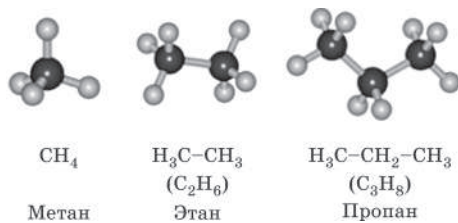
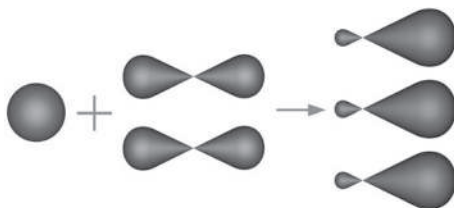
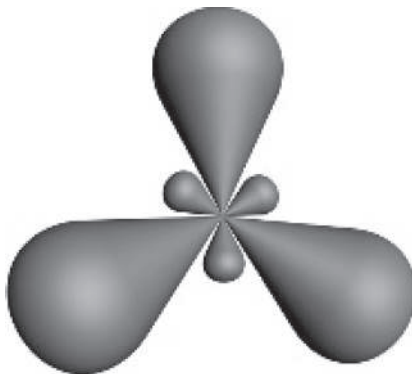


Рис. 1.2
Модели молекул, структурные и брутто-формулы метана, этана и пропана

В случае sp^2 -гибридного состояния атома углерода в гибридизации участвуют только две орбитали p -типа:



Максимальная симметрия достигается вписанием трех гибридных орбиталей, исходящих из ядра атома, в равносторонний треугольник:



Поскольку в образовании sp^2 -гибрида заняты только две из трех p -орбитали, третья остается свободной. В случае взаимодействия двух атомов углерода это создает

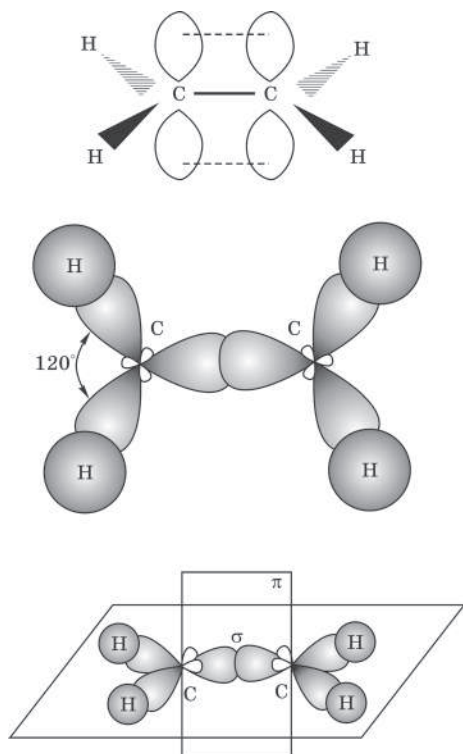


Рис. 1.3
σ- и π-связи в молекуле $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$

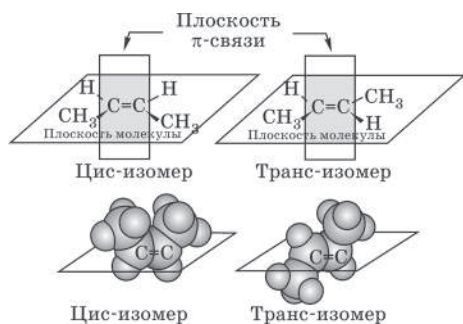


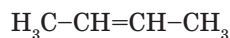
Рис. 1.4
Цис-транс-изомерия в алкенах

предпосылки для возникновения π -связи (бокового перекрывания p -орбиталей, расположенных по параллельным осям). Сочетание двух типов перекрывания: σ - и π - выражается в образовании двойной $\text{C}=\text{C}$ -связи в молекуле.

Такая гибридизация имеет место в соединениях с двойными $\text{C}=\text{C}$ -связями, например в *алкенах*. Так, в молекуле этена (этилена) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ гибридные орбитали, перекрывающиеся друг с другом и с s -орбиталями атомов водорода, образуют плоскую фигуру — равносторонний треугольник, а свободные (не занятые в образовании гибрида) p -орбитали, ориентированные по параллельным осям, участвуют в перекрывании по π -типу. В итоге связь между углеродными атомами оказывается двойной ($\sigma + \pi$). Электроны π -связи более подвижны, чем электроны σ -связи. σ - и π -связи в молекуле этена показаны на рисунке 1.3.

Алкены, имеющие у каждого из двух атомов углерода при двойной связи различные заместители, могут существовать в виде двух пространственных изомеров, отличающихся расположением заместителей относительно плоскости π -связи. Такой вид пространственной изомерии называется *цис-транс-изомерией*.

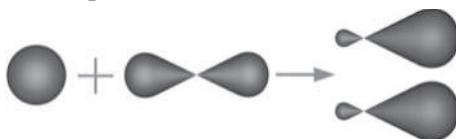
Так, в молекуле бут-2-ена



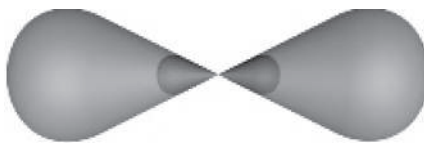
группы CH_3 могут находиться либо по одну сторону от двойной связи в *цис*-изомере, либо по разные стороны в *транс*-изомере (рис. 1.4).

Наконец, атом углерода способен образовывать химические связи, находясь в sp -гибридном состоянии. В этом случае в процесс гибридизации вовлечены две атомные

орбитали: одна s -орбиталь и одна p -орбиталь:



В результате образуются две гибридные орбитали, располагающиеся в пространстве под углом 180° :



При этом две не занятые в процессе гибридизации p -орбитали атома углерода остаются свободными. Это происходит, например, в этине (ацетилене) $\text{HC}\equiv\text{CH}$ и других *алкинах*. В этом случае в образовании sp -гибрида занята только одна p -орбиталь, а две других остаются свободными. Перекрывание гибридных орбиталей друг с другом происходит по σ -типу, а свободные p -орбитали, ориентированные по параллельным осям, перекрываются попарно друг с другом π -способом. Плоскости π -связей в молекуле взаимно перпендикулярны. В итоге связь между атомами углерода оказывается тройной ($\sigma + 2\pi$) (рис. 1.5).

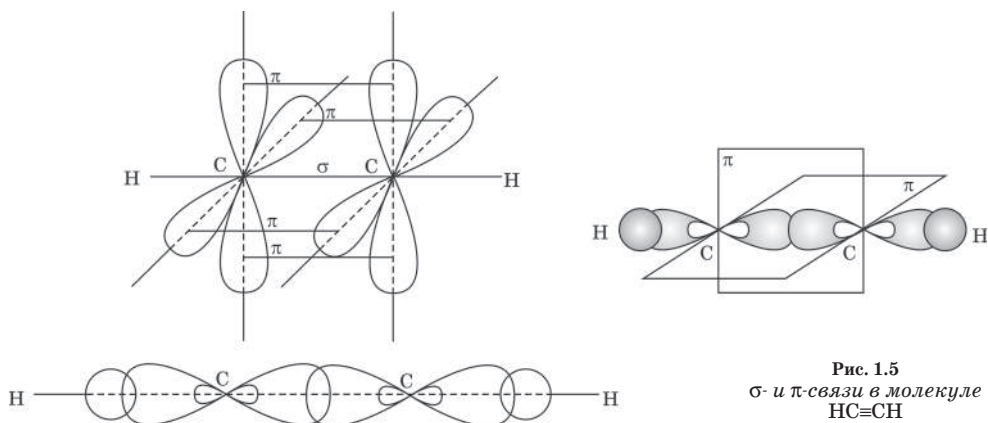
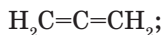


Рис. 1.5
 σ - и π -связи в молекуле $\text{HC}\equiv\text{CH}$

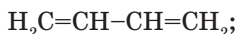
Углеводороды, в молекулах которых имеется несколько двойных связей, называют *полиенами* («поли» означает «много»). Если двойных связей только две, такие углеводороды называются *алкадиенами* («ди» означает «два»).

В зависимости от взаимного расположения двойных связей различают три вида диенов:

- алкадиены с кумулированными двойными связями, например



- алкадиены с сопряженными двойными связями, например



- алкадиены с изолированными двойными связями, например



Эти три вида алкадиенов существенно отличаются друг от друга по строению и свойствам. Центральный атом углерода (атом, образующий две двойные связи) в алкадиенах с кумулированными связями находится в состоянии sp -гибридизации (рис. 1.6). Он образует две σ -связи, лежащие на одной прямой и направленные в противоположные стороны, и две π -связи, лежащие в перпендикулярных плоскостях. π -связи образуются за счет p -орбиталей, не участвующих в процессе гибридизации.

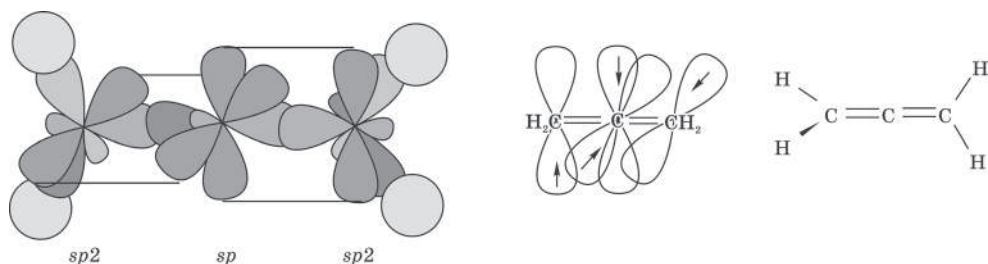


Рис. 1.6

Распределение электронной плотности в молекуле аллена (пропа-1,2-диена)

Свойства алкадиенов с изолированными двойными связями практически ничем не отличаются от свойств алкенов, причем обе двойные связи ведут себя в химических реакциях достаточно автономно. Атомы углерода, образующие двойные связи, находятся в sp^2 -гибридизации.

Свойства алкадиенов с сопряженными связями носят особый характер, что является следствием особого распределения электронной плотности в их молекулах. p -орбитали, образующие сопряженные π -связи, фактически составляют единую систему (ее называют π -системой), так как p -орбитали соседних π -связей частично перекрываются (рис. 1.7).

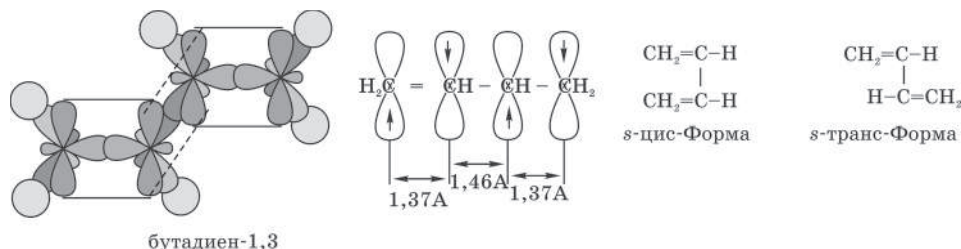


Рис. 1.7

Распределение электронной плотности в молекуле бута-1,3-диена

Электронная плотность в молекулах сопряженных диенов делокализована, т. е. равномерно распределена по всей системе.

Сопряженные диены существуют в виде двух конформаций — цисоидной (s -цис-форма) и трансоидной (s -транс-форма), способных переходить друг в друга (рис. 1.7). При этом более стабильной является s -транс-форма. Подобные конформеры возникают в результате свободного вращения структурных фрагментов вокруг центральной углерод-углеродной связи, формально считающейся одинарной (s -single).

Аналогичное явление делокализации электронной плотности наблюдается в молекулах бензоидных ароматических углеводов, простейшим представителем которых является бензол. Современные представления об электронной природе связей в бензоле основываются на гипотезе Лайнуса Полинга, который предложил изображать молекулу бензола в виде шестиугольника с вписанной окружностью, подчеркивая тем самым отсутствие фиксированных двойных связей и наличие единого электронного облака, охватывающего все шесть атомов углерода цикла (рис. 1.8).

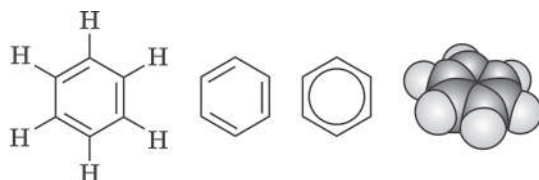


Рис. 1.8
Структурные формулы и модель молекулы бензола

Действительно, рассмотрение схем перекрывания атомных орбиталей в бензоле в полной мере подтверждает эту гипотезу. Атомы углерода в бензоле находятся в sp^2 -гибридном состоянии. Незанятые в гибридизации p -орбитали перекрываются π -способом (рис. 1.9).

Каждая p -орбиталь имеет возможность перекрываться с двумя соседними. Образуется единая система связей, характеризующаяся делокализацией электронной плотности. Как и в сопряженных диенах, электронная плотность равномерно распределена (делокализована).

Особым типом химической связи, определяющей физические и химические (в первую очередь кислотно-основные) свойства органических веществ, является *водородная связь*. Под водородной связью подразумевают сочетание электростатических и донорно-акцепторных взаимодействий между ковалентно-связанным и положительно поляризованным атомом водорода и гетероатомом (F, O, N, реже Cl и S), обладающим одной или несколькими неподеленными электронными парами.

В зависимости от расположения указанных атомов различают межмолекулярную и внутримолекулярную водородную связь. В первом случае водородная связь соединяет разные молекулы одного и того же вещества или разных веществ. Во втором случае атомы, соединенные водородной связью, входят в состав одной и той же молекулы.

Образование внутримолекулярной водородной связи происходит при благоприятной ориентации соответствующих атомных групп. Некоторые соединения,

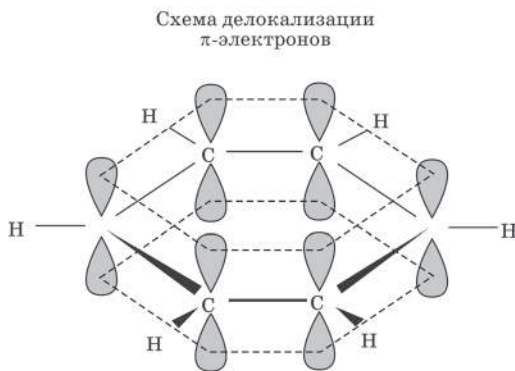
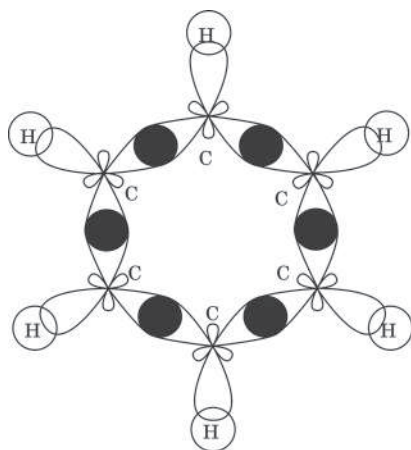
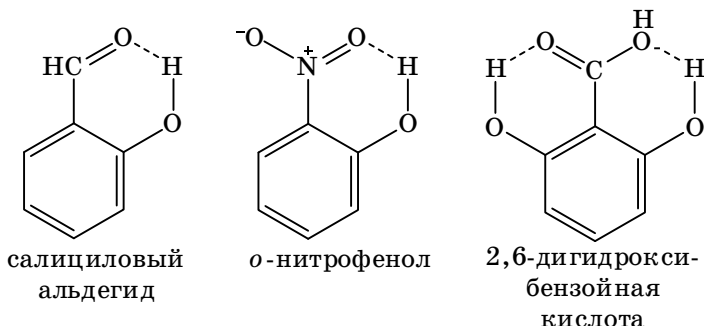


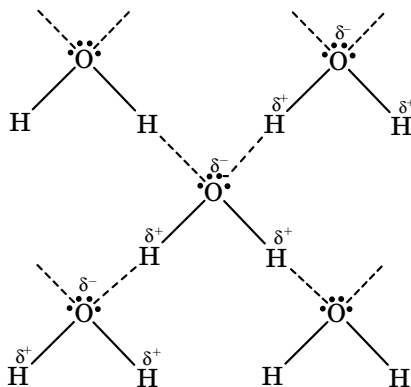
Рис. 1.9
 σ - и π -связи в молекуле бензола

подобно салициловому альдегиду, салициловой кислоте, *o*-нитрофенолу, 2,6-дигидроксibenзойной кислоте, енольной форме ацетоуксусного эфира (этил-3-оксобутаноата) и др., образуют внутримолекулярные водородные связи:



На схемах принято изображать водородную связь пунктирными линиями, подчеркивая ее меньшую прочность по сравнению с ковалентной связью. Однако это не всегда справедливо, поскольку встречаются водородные связи очень высокой прочности. В среднем энергия водородной связи значительно меньше энергии обычной ковалентной связи и не превышает 40 кДж/моль.

Ковалентные связи между атомами водорода и кислорода в молекуле воды полярны вследствие высокой электроотрицательности кислорода: электронная плотность смещена от водородных атомов в сторону атома кислорода. На атомах водорода возникает частичный положительный (δ^+), а на атоме кислорода — частичный отрицательный (δ^-) заряды. Кроме того, атом кислорода является обладателем двух неподеленных электронных пар, обуславливающих его донорные свойства. В результате каждая молекула воды имеет возможность соединиться межмолекулярными водородными связями с четырьмя соседними, что и реализуется в структуре льда:



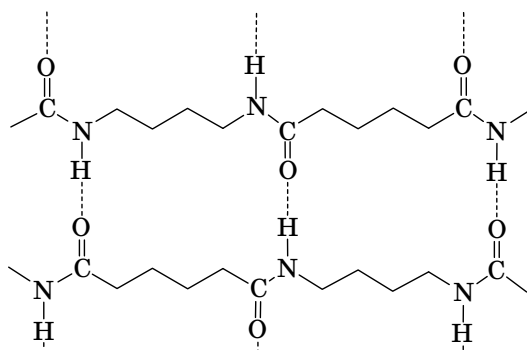
При плавлении льда рвется около 15% всех водородных связей, при нагревании воды до 40°C разрывается около половины водородных связей. В парах воды водородные связи практически отсутствуют.

Наличие водородных связей оказывает существенное влияние на физические свойства соединений. Водородные связи повышают температуры кипения и плавления.

ления, вязкость и поверхностное натяжение, вносят порой весьма существенные коррективы в спектральные характеристики веществ. Образование водородных связей является причиной ассоциации молекул воды и спиртов, а следовательно, и аномально высокие точки их кипения сравнительно, например, с сероводородом и меркаптанами. Понятно, что энергетические затраты на перевод вещества из жидкого состояния в газообразное дополняются энергией, необходимой для разрыва водородных связей.

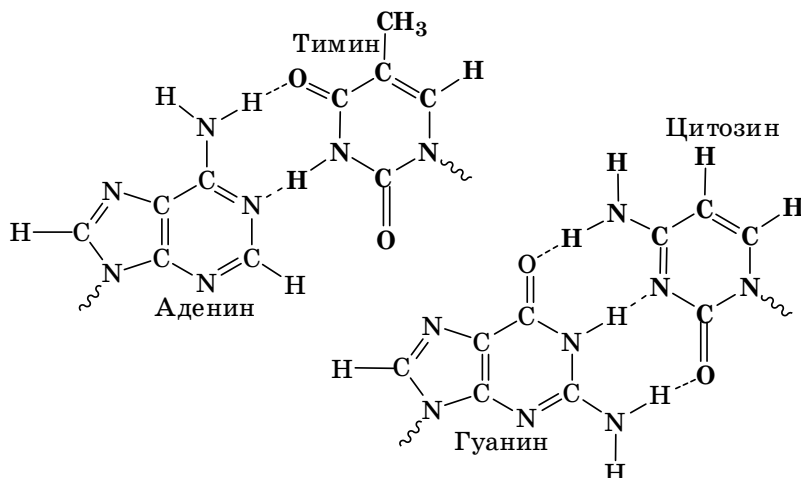
Способность спиртов, аминов, карбоновых кислот, амидов растворяться в воде вызвана образованием межмолекулярных водородных связей молекул этих соединений с молекулами воды.

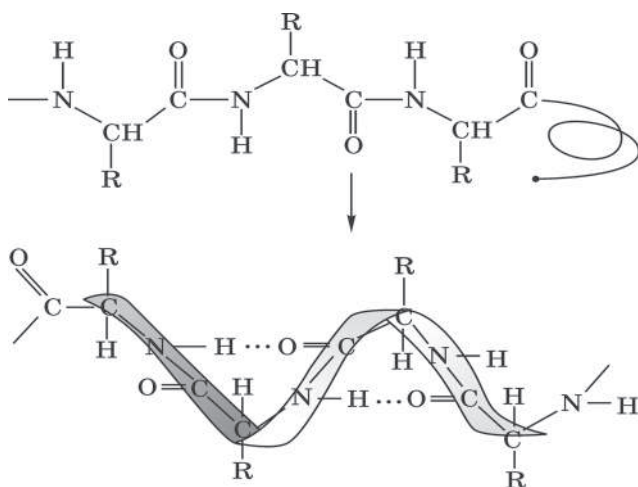
Многие полимеры усилены водородными связями в их главных цепях. Среди синтетических полимеров самый известный пример — нейлон, в структуре которого водородные связи образуются между атомами кислорода карбонильной группы и атомами водорода соседних амидных групп:



Вследствие этого нейлоны обладают более высокими по сравнению с полиэфирами и полиалкенами физико-механическими характеристиками.

Водородные связи играют исключительно важную роль в живой природе: их участие в формировании пространственной структуры биополимеров (белков, полисахаридов, нуклеиновых кислот) в значительной степени определяет их биологические функции:





Элементы вторичной структуры (например, α -спирали) и третичной структуры в молекулах белков, РНК, ДНК стабилизированы водородными связями.

В частности, двойная спиральная структура ДНК определяется в значительной степени наличием водородных связей, сцепляющих пары нуклеотидов, которые связывают одну комплементарную нить с другой.

При этом витки спирали закреплены водородными связями, возникающими между карбонильной и аминогруппой.

ОРГАНИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Краткие теоретические положения. *Кислоты Аррениуса* — вещества, диссоциирующие в водном растворе с образованием катионов водорода H^+ .

Основания Аррениуса — вещества, диссоциирующие в водном растворе с образованием гидроксид-ионов OH^- .

Кислоты Бренстеда — доноры протонов $R-XH$, содержат кислотный центр $-XH$ (OH , $-NH$, $-SH$, $-CH$). Различают OH -кислоты (карбоновые кислоты, спирты, фенолы), NH -кислоты (амины, амиды), SH -кислоты (тиолы).

Основания Бренстеда — акцепторы протонов, подразделяются на n -основания — основным центром является гетероатом (атом неметалла), содержащий неподеленную электронную пару (кислород, азот, сера), и p -основания — основным центром является p -связь между атомами углерода. Основные центры: N , O , S , p -связь.

Кислоты Льюиса — акцепторы электронов (H^+ , $AlCl_3$, BF_3 , бензохинон, тетрацианоэтен и др.)

Основания Льюиса — доноры электронов (NH_3 , H_2O , амины, анионы, алкены, бензол и др.).

Радикалы (R) — частицы с нечетным числом электронов (наличием неспаренного электрона), например $H\bullet$, $Hal\bullet$, $CH_3\bullet$, $CH_3-CH_2\bullet$.

Электрофильные реагенты (E) — частицы с дефицитом электронов, акцепторы электронов, например H^+ , H_3O^+ , Br^+ , $AlCl_3$, BF_3 , SO_3 , $TiCl_4$, $SnCl_4$, O_3 , $ROOR$, Fe^{3+} , $[Fe(CN)_6]^{3-}$.

Нуклеофильные реагенты (N) — частицы, имеющие хотя бы одну неподеленную электронную пару или содержащие центры с повышенной электронной плотностью; доноры электронов. Например: OH^- , I^- , Cl^- , Br^- , RO^- , NC^- , карбанионы, амины, NH_3 , фосфины.

Гомолитический (радикальный) разрыв ковалентной связи — каждый из двух атомов получает по одному неспаренному электрону из общей электронной пары.

Гетеролитический (ионный) разрыв ковалентной связи — один из атомов получает оба электрона общей электронной пары, превращаясь в отрицательно заряженный ион — анион (R^-); частица, потерявшая электрон, приобретает положительный заряд — становится катионом (R^+).

Индуктивный эффект (I) — перераспределение электронной плотности по системе σ -связей, основанное на разности электроотрицательности атомов в молекуле.

Отрицательный индуктивный эффект ($-I$) — атом (или группа атомов) оттягивает на себя электронную плотность.

Положительный индуктивный эффект ($+I$) — атом (или группа атомов) смещает электронную плотность от себя.

Мезомерный эффект, или эффект сопряжения (M), — перераспределение электронной плотности с участием π -электронной системы.

Положительный мезомерный эффект (+M) — атомы галогенов, оксигруппа, аминогруппа и ряд других групп.

Отрицательный мезомерный эффект (–M) — карбонильная группа, карбоксильная группа, нитрогруппа, цианогруппа и ряд других групп.

π-π-сопряжение — тип сопряжения, реализующийся за счет дополнительного перекрытия лежащих в одной плоскости р-орбиталей, которые образуют π-связи.

π-р-сопряжение — тип сопряжения, реализующийся за счет взаимодействия (перекрытия) лежащих в одной плоскости двух р-орбиталей, одна из которых участвует в образовании кратной связи (π-связи).

π-σ-сопряжение (сверхсопряжение, гиперконъюгация) — тип сопряжения, реализующийся в соединениях с алкильной группой, связанной с атомом, орбиталь которого образует π-связь.

Классификация органических реакций

1. По направлению реакции.

1.1. Без изменения структуры углеродного скелета.

1.1.1. Реакции замещения (S).

1.1.2. Реакции присоединения (A).

1.1.3. Реакции элиминирования или отщепления (E).

1.1.4. Некоторые реакции перегруппировки и изомеризации.

1.2. С изменением структуры углеродного скелета.

1.2.1. Реакции удлинения углеродной цепи.

1.2.2. Реакции укорочения углеродной цепи.

1.2.3. Некоторые реакции изомеризации и перегруппировки, циклизации, раскрытия цикла, сжатия и расширения цикла и некоторые другие.

2. По характеру атакующих частиц — реагентов (по типу разрыва связей).

2.1. Гомолитические или радикальные реакции — гомолитический разрыв ковалентной связи.

2.1.1. Радикального присоединения (AR).

2.1.2. Радикального замещения (SR).

2.2. Гетеролитические или полярные реакции — гетеролитический разрыв ковалентной связи.

2.2.1. Электрофильного присоединения (AE).

2.2.2. Электрофильного замещения (SE).

2.2.3. Нуклеофильного присоединения (AN).

2.2.4. Нуклеофильного замещения (SN).

Здесь A, S, E — тип реакции, а индексы R, N, E — тип атакующей частицы — реагента.

3. По молекулярности реакции.

3.1. Мономолекулярные.

3.1.1. Мономолекулярного нуклеофильного замещения (SN1).

3.1.2. Мономолекулярного элиминирования (E1).

3.2. Бимолекулярные.

3.2.1. Бимолекулярного нуклеофильного замещения (SN2).

3.2.2. Бимолекулярного элиминирования (E2).

Химические связи в органических соединениях имеют ярко выраженный ковалентный характер. Большинство органических веществ является неэлектролитами, они не диссоциируют в растворах на ионы. Поэтому скорости реакции с участием органических соединений, как правило, невысоки. Другой отличительной особенностью органических реакций является невысокий выход продуктов, они редко протекают количественно: выход продукта взаимодействия органических соединений, превышающий 80% от теоретического, считается очень хорошим.

2.1. КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

В настоящее время общепринятыми являются три главные теории кислот и оснований: Аррениуса, Бренстеда — Лоури и Льюиса. Поскольку в органических реакциях участвуют, как правило, ковалентные молекулы, в органической химии в основном используются две последние теории.

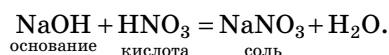
2.1.1. Теория кислот и оснований Аррениуса

Отнесение веществ к разряду кислот или оснований делается на базе результатов их диссоциации в водных растворах.

Вещество, диссоциирующее в водном растворе с образованием катионов водорода H^+ , называют *кислотой* (например, H_2SO_4 , HNO_3 , CH_3COOH).

Вещество, диссоциирующее в водном растворе с образованием гидроксид-ионов OH^- (например, $NaOH$, KOH), называют *основанием*.

Результатом взаимодействия кислот и оснований Аррениуса являются соли:

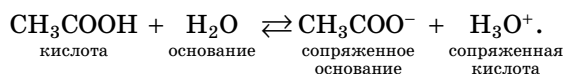


2.1.2. Протонная теория кислот и оснований Бренстеда — Лоури

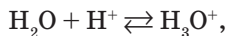
В рамках данной теории *кислотами* называют молекулы или частицы, способные отдавать протоны. Соответственно *основания* — это молекулы или частицы, способные принимать протоны.

Кислотами Бренстеда могут быть химические соединения разных классов. Различают *ОН-кислоты* (карбоновые кислоты, спирты, фенолы), *NH-кислоты* (амины, амиды), *SH-кислоты* (тиолы).

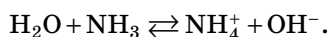
В процессе кислотно-основных взаимодействий кислота отдает протон и превращается в сопряженное ей основание, а основание, напротив, принимая протон, превращается в сопряженную ему кислоту, например:



Одно и то же вещество в зависимости от условий взаимодействия может быть как кислотой, так и основанием. Такая способность называется *амфотерностью*. Например, вода при взаимодействии с сильными кислотами является основанием:



а реагируя с аммиаком, проявляет свойства кислоты:

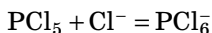
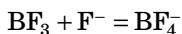
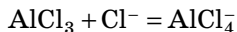


2.1.3. Электронная теория кислот и оснований Льюиса

Кислотами Льюиса являются молекулы или частицы, являющиеся акцепторами электронов, например H^+ , $AlCl_3$, BF_3 . В роли *оснований* Льюиса выступают молекулы или частицы — доноры электронов. Примерами оснований Льюиса могут служить NaI^- , NH_3 , H_2O , амины.

Кислоты Льюиса, не содержащие H^+ , называются апротонными. Протонные кислоты Льюиса рассматриваются как частный случай кислот Аррениуса.

Взаимодействие кислот и оснований Льюиса являются комплексы типа:



2.1.4. Кислотные свойства

Сила кислоты определяется степенью делокализации отрицательного заряда в сопряженном основании. Таким образом, усиление кислотных свойств происходит при возрастании степени делокализации отрицательного заряда и поляризации связи.

Электроноакцепторные заместители увеличивают делокализацию отрицательного заряда в сопряженном основании, а также его стабильность и, следовательно, силу кислоты.

Например, хлоруксусная кислота является существенно более сильной кислотой, чем уксусная, что объясняется сильными электроноакцепторными свойствами хлора. Аналогичным образом решается вопрос о сравнительной кислотной силе фенола и *n*-нитрофенола: нитрогруппа — сильный акцептор, поэтому нитрофенол обладает более выраженными кислотными свойствами, чем фенол. Гидроксильная группа OH^- относится к разряду донорных заместителей, поэтому *n*-гидроксифенол будет проявлять кислотные свойства в меньшей степени, чем незамещенный фенол.

2.1.5. Основные свойства

Факторы, действие которых повышает основность, прямо противоположны факторам, увеличивающим кислотность соединений. Чем больше отрицательный заряд на атоме, являющемся основным центром в молекуле, тем в большей степени выражены основные свойства. Поэтому электронодонорные заместители повышают основность, а электроноакцепторные ее понижают.

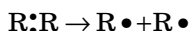
Алкильные заместители — сильные доноры. Именно по этой причине диметиламин является более сильным основанием, чем метиламин.

2.2. ОРГАНИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ

Классификация органических реагентов подразумевает их деление на радикалы, электрофилы и нуклеофилы.

Радикалы (свободные радикалы) — частицы, обладающие одним или несколькими неспаренными электронами. Большинство радикалов образуются в ходе химических реакций при гомолитическом разрыве химических связей.

В случае *гомолитического* (радикального) разрыва каждый из двух атомов, первоначально связанных друг с другом за счет общей электронной пары, приобретает по одному неспаренному электрону:



Такой механизм называют также симметричным. Радикальные частицы $\text{R}\bullet$ нейтральны, заряда они не несут.

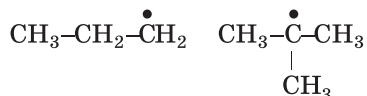
Реакционная способность радикальных частиц настолько велика, что они пререпевают дальнейшие превращения в более устойчивые частицы. Основой их ре-

акционной способности является тенденция к спариванию электронов, в результате которого возникает новая электронная пара и, как правило, ковалентная связь.

Зарождение радикальной цепи можно инициировать действием на вещество жестких условий (высокие температуры, фотооблучение, электромагнитное излучение, радиация). Многие пероксидные соединения являются радикалообразующими частицами.

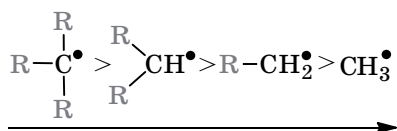
Наличие у частицы радикального центра обозначается в химической формуле точкой. Например, частицы $\text{H}\bullet$, $\text{Hal}\bullet$, $\text{CH}_3\bullet$, $\text{CH}_3\text{—CH}_2\bullet$ являются радикалами.

Радикальные частицы подразделяются на первичные, вторичные, третичные в зависимости от степени замещенности атома углерода, являющегося радикальным центром. Например, радикалы

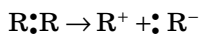


являются первичным и третичным соответственно.

Чем более разветвленной является структура радикала, тем он устойчивее. Относительная стабильность радикалов убывает в ряду «третичные — вторичные — первичные», из первичных наиболее стабилен метильный радикал:



В случае *гетеролитического* (ионного) разрыва химической связи электронная пара переходит к одному из атомов, что придает ему отрицательный заряд, а второй атом, лишившийся электронов, приобретает положительный заряд. В результате образуются две ионных частицы: анион (R^-) и катион (R^+):



Если соответствующие заряды находятся на атомах углерода, то такие ионы называют *карбанионами*, например CH_3^- , и *карбатионами*, например CH_3^+ .

Данный механизм разрыва ковалентной связи называют также несимметричным.

Анион, образовавшийся по несимметричному механизму, обладает электронодонорными свойствами, его называют *нуклеофилом* (*нуклеофильной частицей*). Образовавшийся в том же процессе катион обладает электроноакцепторными свойствами, его называют *электрофилом* или *электрофильной частицей*.

Нуклеофильные реагенты — это частицы, которые имеют хотя бы одну неподеленную электронную пару или центры с повышенной электронной плотностью. Нередко такие частицы несут отрицательный заряд. Все нуклеофилы являются основаниями Льюиса.

Нуклеофилы атакуют центры с низкой электронной плотностью или положительно заряженные. Примерами нуклеофильных реагентов являются H_2O , HO^- , RON , RO^- , RCOOH , RCOO^- , H_2S , SH^- , SR^- , NH_3 , RNH_2 , R_2NH , I^- , Cl^- , Br^- , NC^- , фосфины и другие соединения со свободными электронными парами; алкены, ароматические углеводороды.

Электрофильные реагенты характеризуются дефицитом электронов. Электрофилы имеют по крайней мере одну свободную орбиталь или центры с пониженной электронной плотностью. Такие частицы часто заряжены положительно. Эти реагенты атакуют места с повышенной электронной плотностью или отрицательно заряженные. Все электрофилы являются кислотами Льюиса.

К типичным электрофильным реагентам, например, относятся: H^+ , H_3O^+ , Br^+ , AlCl_3 , BF_3 , SO_3 , TiCl_4 , SnCl_4 — электронодефицитные соединения; O_3 , ROOR , Fe^{3+} , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.

2.3. ВЗАИМНОЕ ВЛИЯНИЕ АТОМОВ В МОЛЕКУЛЕ

Основные положения теории строения органических соединений и представления о взаимном влиянии атомов в молекуле были впервые сформулированы русским химиком А. М. Бутлеровым в его докладе «О химическом строении вещества» на химической секции Съезда немецких естествоиспытателей и врачей в городе Шпейере в 1861 г.

Суть теории такова.

1. Все атомы, образующие молекулы органических веществ, связаны в определенной последовательности, причем на соединение их друг с другом затрачивается определенная доля химического сродства. Порядок соединения атомов в молекуле и характер связей, соединяющих атомы, Бутлеров назвал *химическим строением*. При соединении атомов углерода может затрачиваться по одной, по две или по три единицы сродства (образовываться одинарная, двойная и тройная связи); цепи же атомов углерода могут быть открытыми или замкнутыми.

2. От строения молекул (т. е. от порядка соединения атомов и характера их связей) зависят свойства вещества. Это положение теории строения Бутлерова объяснило, в частности, явление изомерии.

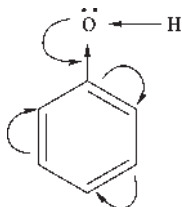
Например, составу $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ отвечают два разных соединения: этанол ($\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—OH}$) и диметиловый эфир ($\text{CH}_3\text{—O—CH}_3$). В этих молекулах различен порядок соединения атомов, что проявляется в различиях в их свойствах. Так, этанол — бесцветная жидкость с температурой кипения 78°C , смешивается с водой в любых пропорциях, активен в химическом отношении. Диметиловый эфир — бесцветный газ с температурой кипения $-24,9^\circ\text{C}$, с водой не смешивается, химически инертен.

3. Изучая свойства данного вещества, можно прогнозировать строение его молекул, и наоборот: зная строение вещества, предвидеть его свойства.

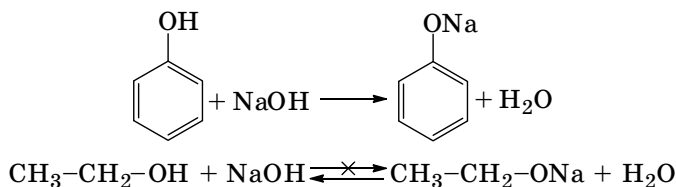
Например, для алканов наиболее характерны реакции замещения, но не реакции присоединения. Это говорит об их насыщенности. Действительно, в молекулах алканов sp^3 -гибридные атомы углерода связаны друг с другом простыми одинарными ковалентными связями. Алкены, напротив, являются ненасыщенными углеводородами, так как атомы углерода в их молекулах находятся в состоянии гибридизации sp^2 , что обеспечивает образование двойных углерод-углеродных связей за счет сочетания σ - и π -перекрывания орбиталей. В связи с этим становится понятным, что основным типом химических реакций для них являются реакции присоединения (насыщения) за счет разрыва π -связи и образования более прочных σ -связей.

4. Атомы и атомные группы, входящие в молекулу органического соединения, взаимно влияют друг на друга, вызывая изменения в свойствах химического соединения.

Например, свойства фенола значительно отличаются как от свойств бензола, так и от свойств алифатических спиртов. Причиной является взаимное влияние гидроксильной группы и π -электронной системы бензольного ядра:

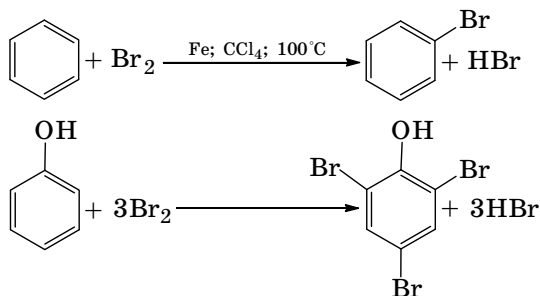


В молекуле фенола одна из неподеленных электронных пар атома кислорода вступает в сопряжение с π -электронной системой бензольного ядра (π - p -сопряжение). Это увеличивает полярность связи O—H, что сказывается на ее реакционной способности: фенол проявляет более сильные кислотные свойства, чем алифатические спирты. Это можно проиллюстрировать реакцией фенола со щелочами (с образованием фенолятов), в которой алифатические спирты участвовать неспособны:



С другой стороны, в результате сопряжения образуется единая восьми- π -электронная система, в которой электронная плотность смещена от гидроксигруппы к ароматическому ядру, в результате чего в *орто*- и *пара*-положениях по отношению к группе OH возникает повышенная электронная плотность. Это объясняет повышенную реакционную способность фенола по сравнению с бензолом в реакциях электрофильного замещения.

Так, реакция фенола с бромом с образованием трибромпроизводного происходит практически мгновенно при комнатной температуре и в отсутствие катализаторов, тогда как бромирование бензола требует катализа, нагревания до 100°C и приводит к образованию только монобромпроизводного:



2.4. ЭЛЕКТРОННЫЕ ЭФФЕКТЫ

Реакционная способность органических веществ определяется прежде всего характером распределения электронной плотности в их молекулах. Полярность ковалентных связей во многом определяет их поведение в химических реакциях. Взаимное влияние атомов и групп атомов в молекуле приводит к изменению характера распределения электронной плотности, поляризации химических связей.

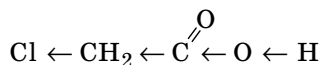
Поляризация ковалентной связи приводит к возникновению частичных электрических зарядов на атомах, обозначаемых буквой δ : положительного δ^+ на менее электроотрицательном атоме, от которого сместилась электронная плотность, и отрицательного δ^- на более электроотрицательном атоме, в сторону которого произошло это смещение.

Механизм взаимного влияния может быть различным. Влияние может передаваться по системе σ -связей (индуктивный эффект), по цепи сопряжения (мезомерный эффект) и через пространство (эффект поля).

Индуктивный эффект (I) подразумевает смещение электронной плотности по системе σ -связей, вызванное различиями в электроотрицательностях связанных атомов.

Индуктивный эффект крайне чувствителен к удаленности заместителя, быстро затухает по цепочке связей и через 3–4 связи становится практически равным нулю. Это доказывает тот факт, что величина индуктивного эффекта определяется прежде всего разностью электроотрицательностей соседних атомов.

Введение дополнительной метиленовой группы между атомами ослабляет индуктивный эффект примерно в 2,5 раза. На этом основаны представления о передаче индуктивного эффекта по цепочке атомов с равномерным ослаблением на каждом из них, что обозначается обычно прямыми стрелками по линии связей, указывающими направление смещения электронной плотности, например:



На этой схеме показано направление смещения электронной плотности в молекуле хлоруксусной кислоты в результате индуктивного влияния атома хлора. Атом хлора смещает электронную плотность в своем направлении, поскольку обладает более высокой электроотрицательностью, чем углеродный атом.

Если в результате действия эффекта электронная плотность повышается, эффект считается положительным и обозначается +I. В этом случае заместители содержат атомы с меньшей электроотрицательностью, чем углерод.

Напротив, если в результате действия эффекта происходит понижение электронной плотности, он считается отрицательным и обозначается –I. В этом случае заместители содержат атомы с большей электроотрицательностью, чем углерод.

Для характеристики электронных эффектов заместителей в качестве своеобразного эталона рассматривается соответствующее незамещенное соединение, т. е. для атома водорода индуктивный эффект принимается равным нулю.

Положительным (+I) индуктивным эффектом обладают алкильные группы, кремний-, бор-, фосфорсодержащие группы и ряд других. Отрицательным (–I) эффектом характеризуются прежде всего группы, несущие заряды, а также группы с высокой полярностью, в том числе галогены, гидроксигруппа, аминогруппа, нитрогруппа, карбонильная и карбоксильная группы, триалкиламмониевые, диалкилсульфониевые и прочие ониевые соли, алкоксигруппа и т. д.

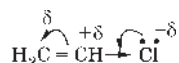
+I эффект	-I эффект
-Alk, -Mg-, -Li, -SiR ₃ и др.	-F, -Cl, -Br, -OH, -NH ₂ , -NO ₂ , >C=O, -COOH и др.

Мезомерным эффектом, или **эффектом сопряжения (M)**, называют эффект, вызывающий перераспределение электронной плотности по системе π-связей (с участием π-электронной системы). Под перераспределением электронной плотности имеется в виду ее делокализация.

Возникновение мезомерного эффекта связано с перераспределением электронной плотности в системе π-связей, происходящим в результате ее взаимодействия с π-системой или *p*-орбиталями заместителей.

Очевидно, что мезомерный эффект возможен лишь в таких органических соединениях, где присутствует атом углерода в *sp*- или *sp*²-гибридных состояниях. При этом мезомерный эффект вызывает статическую поляризацию только сопряженной системы (отсюда второе название — эффект сопряжения). Под сопряжением понимают электронное взаимодействие, приводящее к делокализации электронной плотности в молекулах или частицах (ионах, радикалах и т. п.), в структуре которых чередуются простые (σ-) и кратные (π-) углерод-углеродные связи. Сопряжение также возможно, если наряду с π-электронной системой в молекуле присутствуют атом или группа атомов, имеющих неподеленные электронные пары, вакантные или частично заселенные валентные орбитали. В результате такого взаимодействия происходит делокализация электронной плотности: электроны получают возможность свободно перемещаться по всей электронной системе, которая становится единой для всех атомов молекулы.

На структурных формулах мезомерный эффект обозначают изогнутой стрелкой. Например, в молекуле хлорэтена (винилхлорида) атом хлора проявляет +M-эффект, обозначенный на структурной формуле изогнутыми стрелками, а также -I-эффект, обозначенный прямой стрелкой:



Положительный мезомерный эффект (+M) характерен для групп, имеющих неподеленные электронные пары, например галогены, amino-, гидрокси-, алкоксигруппы. Отрицательный мезомерный эффект (-M) проявляют, например, карбонильная, карбоксильная, нитро- и цианогруппы.

Группы, имеющие собственные системы сопряженных углерод-углеродных связей, такие как фенильная и винильная группы, занимают промежуточное положение с так называемым ±M-эффектом. Эффект таких групп противоположен эффекту группы, с которой они связаны, тем самым благоприятствуя его усилению.

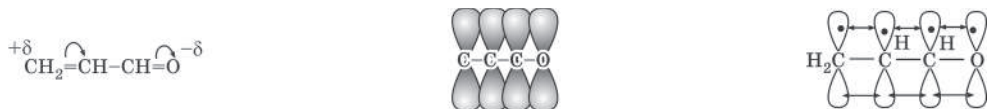
+M-эффект	-M-эффект	±M-эффект
-F, -Cl, -Br, -OH, -NH ₂ и др.	>C=O, -COOH, -NO ₂ , -C≡N и др.	C ₆ H ₅ -, H ₂ C=CH- и др.

Проявление мезомерного эффекта возможно при разных типах сопряжения.

π-π-сопряжение — тип сопряжения в молекулах с чередующимися простыми и кратными связями. В этом случае возникает дополнительное перекрывание *p*-орбиталей, лежащих в одной плоскости.

Такой тип сопряжения реализуется, например, в акриловом альдегиде. В его молекуле происходит перекрывание *p*-орбиталей двух атомов углерода, один из ко-

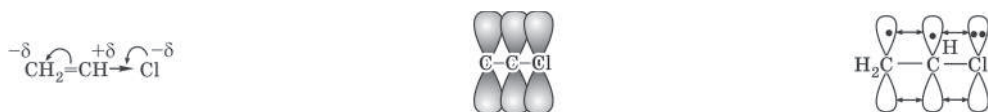
торых участвует в образовании углерод-углеродной связи, а второй — в образовании углерод-кислородной π -связи:



Карбонильная группа в акриловом альдегиде проявляет $-M$ -эффект.

π - p -сопряжение — тип сопряжения, реализующийся за счет перекрывания лежащих в одной плоскости двух p -орбиталей, одна из которых участвует в образовании π -связи, а вторая занята неподеленной электронной парой атома.

Такой тип сопряжения характерен для соединений типа $R-CH=CH-X$ или $R-C_6H_4-X$, где X — галоген, оксигруппа, аминогруппа и т. п., например в винилхлориде:

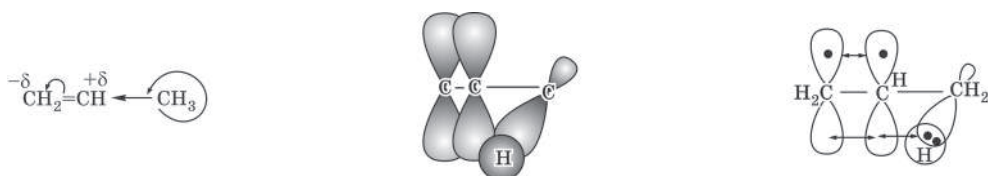


В молекуле винилхлорида атом хлора проявляет $+M$ -эффект.

π - σ -сопряжение (*сверхсопряжение, гиперконъюгация*) — тип сопряжения в соединениях, содержащих алкильную группу, связанную с кратной связью. В данном случае взаимодействуют p -орбиталь sp - или sp^2 -гибридного атома углерода кратной связи с орбиталью, образующей σ -связь (как правило, $C-H$ -связь). Этот тип электронного взаимодействия является самым слабым из представленных типов сопряжения.

Примером этого типа сопряжения может служить молекула пропена, в которой во взаимодействие вступают:

- 1) p -орбиталь атома углерода, занятого в образовании двойной $C=C$ -связи;
- 2) s -орбиталь атома водорода и sp^3 -гибридная орбиталь атома углерода метильной группы, которые связаны между собой σ -связью:



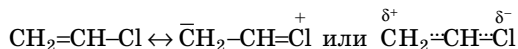
Метильная группа в молекуле пропена проявляет $+M$ -эффект.

Группы с мезомерным эффектом одновременно проявляют и индуктивный эффект. Знаки обоих эффектов могут совпадать, а могут быть противоположными. Итоговый эффект оценить не так легко. Обычно влияние мезомерного эффекта выше, чем влияние индукционного, т. е. $|M| > |I|$, но есть исключения, например у галогенпроизводных непредельных углеводородов, где у атома галогена $|I| > |M|$.

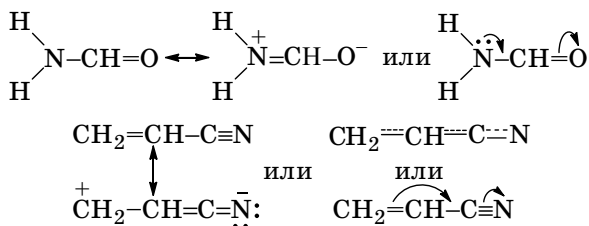
Мезомерный эффект, в отличие от индукционного, распространяется по атомной цепи на значительные расстояния. Делокализация электронной плотности приводит к созданию единой электронной системы, распространяющейся на всю молекулу. Поэтому запись структурных формул соединений этого типа с указанием локализованных простых и кратных связей является не совсем корректной. Точнее передавать состояние молекулы можно с помощью нескольких гипотетических структур, которые называют «граничными структурами». В таких структурах

порядок соединения атомов одинаков, но характер распределения электронной плотности различен, что выражается в разном расположении кратных связей. На схемах граничные структуры соединяют специальным символом « \leftrightarrow ».

Например, для винилхлорида граничные структуры и *мезоформулы*, показывающую истинную делокализацию электронной плотности, можно отобразить следующим образом:



Аналогичная схема для формамида и акрилонитрила:



Теория электронного строения органических соединений, согласно которой истинное распределение электронной плотности в молекуле или частице (ионе, радикале) является промежуточным между распределениями, которые можно представить несколькими классическими структурными формулами, т. е. действительная структура молекулы является промежуточной между возможными для ее описания гипотетическими граничными структурами, называется *мезомерией* (от греч. *mesos* — средний, промежуточный и *meros* — часть).

2.5. КЛАССИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

В настоящее время приняты три типа классификации органических реакций, имеющих разные основания.

2.5.1. По направлению реакции

Классификация этого типа подразумевает деление химических реакций с участием органических соединений на две группы.

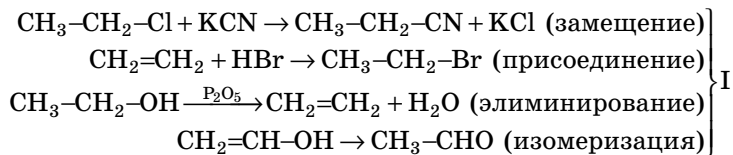
В первую группу входят реакции, протекающие без изменения структуры углеродного скелета (порядок соединения атомов углерода в молекуле продукта реакции аналогичен порядку соединения атомов углерода в исходном веществе).

Ко второй группе относят реакции, протекающие с изменением структуры углеродного скелета (порядок соединения атомов углерода в продукте реакции отличается от порядка соединения атомов углерода в исходном веществе).

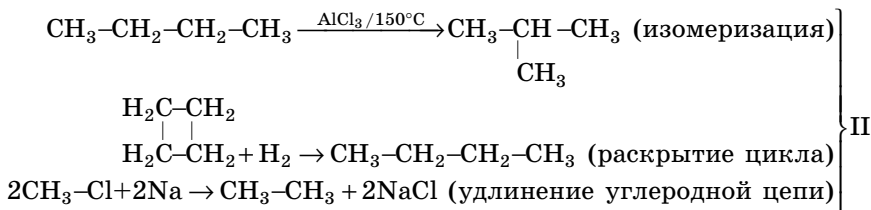
Первую группу реакций (I) составляют реакции *замещения*, *присоединения*, *элиминирования* или *отщепления*, некоторые реакции *перегруппировки* и *изомеризации*. Для обозначения разных типов реакций принято использовать буквенные символы:

- S — замещение (от *англ.* substitution);
- A — присоединение (от *англ.* addition);
- E — элиминирование или отщепление (от *англ.* elimination).

Например:



В реакциях второй группы (II) происходят процессы, связанные с удлинением или укорочением углеродной цепи, некоторые реакции изомеризации и перегруппировки, циклизации или, напротив, раскрытия цикла, сжатия или расширения цикла и некоторые другие.



2.5.2. По типу разрыва ковалентных связей

Реакции, в ходе которых ковалентная связь расщепляется гомолитически, называют *гомолитическими* или *радикальными*. Реакции, в ходе которых ковалентная связь расщепляется гетеролитически, называют *гетеролитическими*.

Протеканию радикальных реакций благоприятствуют фотооблучение ($h\nu$), высокие температуры, наличие инициаторов — веществ, обладающих свободными электронами (например, молекулярный кислород — бирадикал), или веществ, легко разлагающихся в условиях реакции с образованием радикальных частиц (например, пероксиды состава RO--OR), полярные растворители, а также кислоты и основания в качестве катализаторов.

Практически все реакции, протекающие в газовой фазе, происходят по радикальному механизму.

2.5.3. По природе реагентов

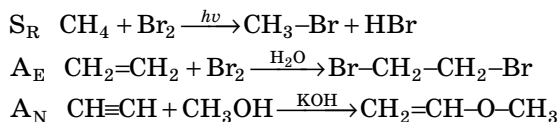
Реагентом называют атакующую частицу, *субстратом* — атакуемое вещество.

В зависимости от природы реагентов реакции подразделяют на *радикальные*, *нуклеофильные* и *электрофильные*.

Классификацию, основанную на направлении реакции, принято совмещать с данной классификацией, поскольку этим достигается максимальная полнота информации о характере химических взаимодействий. В соответствии с такой совмещенной классификацией органические реакции делят на реакции:

- радикального присоединения (A_R);
- электрофильного присоединения (A_E);
- нуклеофильного присоединения (A_N);
- радикального замещения (S_R);
- электрофильного замещения (S_E);
- нуклеофильного замещения (S_N).

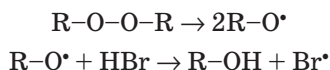
Буквенные символы в скобках обозначают: А, S, Е — тип реакции (присоединения, замещения, элиминирования), а индексы R, N, Е — тип реагента (радикал, нуклеофил, электрофил), например:



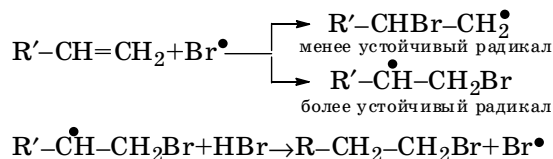
Реакции радикального присоединения — это реакции присоединения, в которых атакующими частицами являются свободные радикалы. Реакции свободнорадикального присоединения особенно характерны для органических соединений, в молекулах которых присутствуют двойные связи.

Механизм реакции радикального присоединения включает в себя следующие стадии (на примере гидробромирования алкенов):

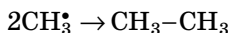
1) *инициирование цепи*: начинается спонтанно под действием фотохимических, электрохимических или термических факторов, или путем химического инициирования:



2) *развитие цепи*: радикалы взаимодействуют с молекулами или другими радикалами, образуя продукты реакции и новые радикалы:



3) *обрыв цепи*, или рекомбинация свободных радикалов: ряд реакций, приводящих к исчезновению активных радикальных центров, например в результате соединения радикалов друг с другом:



Обрыв цепи способен вызвать прекращение цепного радикального процесса.

Радикальное присоединение идет против правила Марковникова, что связано с повышенной стабильностью третичных, аллильных и некоторых других радикалов.

Реакции радикального замещения ускоряются в условиях, благоприятствующих процессу генерирования свободных радикалов и замедляются в присутствии веществ, способных их улавливать («радикальные ловушки»).

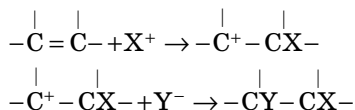
В качестве примеров реакций этого типа следует указать реакции гидрогалогенирования алкенов, их карбохлорирование (реакция с COCl_2), реакции присоединения по двойной связи: CCl_4 , карбоновых кислот, гидросульфита натрия, алканов, карбенов, реакцию Симмонса — Смита и др.

Реагентом в реакциях *электрофильного присоединения* является электрофильная частица X^+ , атака которой завершается образованием карбокатиона. На конечной стадии реакции образующийся карбокатион подвергается атаке нуклеофильной

частицей Y^- . Чаще всего атакующей электрофильной частицей в органических реакциях является катион водорода H^+ .

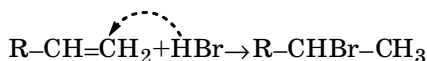
Несмотря на общность механизма, различают реакции присоединения по связи «углерод — углерод» и «углерод — гетероатом».

Механизм реакции электрофильного присоединения по $C=C$ связи можно представить общей схемой:

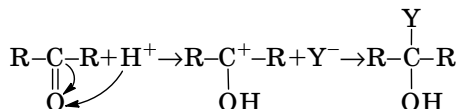


Реакции электрофильного присоединения характерны для углеводородов ряда алкенов и ряда алкинов. К ним относятся: присоединение галогенов и галогеноводородов, гидратация, карбонилирование, присоединение аммиака, спиртов, хлорноватистой кислоты, хлорангидридов, карбоновых кислот и др.

Реакции этого типа происходят в полном соответствии с *правилом Марковникова*. Например, при гидробромировании алкенов атом водорода галогеноводорода присоединяется к наиболее гидрогенизированному атому углерода кратной связи:



Механизм реакции электрофильного присоединения по связи «углерод — гетероатом» можно представить на примере реакции карбонильной группы:



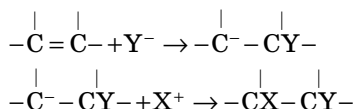
У таких реакций есть своя специфика: высокая полярность связи «углерод — гетероатом» приводит к тому, что атака реагента на начальной стадии реакции может происходить как по положительно поляризованному атому углерода (электрофилом), так и по отрицательно поляризованному гетероатому (нуклеофилом). Среди реакций с участием связи «углерод — гетероатом» преобладают реакции нуклеофильного присоединения.

К типичным реакциям электрофильного присоединения по связи $C=O$ относятся присоединение спиртов, нитрилов к альдегидам. К аналогичным реакциям по связям $C=N$ и $C\equiv N$ можно отнести гидролиз нитрилов и изонитрилов, алкоголиз нитрилов, их тримеризацию,

Регентом в реакциях *нуклеофильного присоединения* является нуклеофильная частица Y^- , атака которой завершается образованием карбаниона. На конечной стадии образующийся карбанион подвергается атаке электрофильной частицей X^+ .

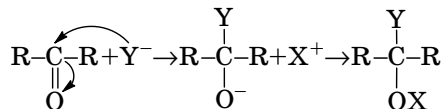
Как и в случае электрофильного присоединения, принято различать реакции присоединения по связи «углерод — углерод» и «углерод — гетероатом».

Механизм реакции нуклеофильного присоединения по $C=C$ -связи можно представить общей схемой:



Реакции нуклеофильного присоединения наиболее характерны для органических соединений, содержащих тройные ковалентные связи.

Механизм реакции нуклеофильного присоединения по связи «углерод — гетероатом» на примере карбонильной группы можно представить общей схемой:

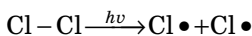


К типичным реакциям нуклеофильного присоединения по связи C=O относятся альдольная, бензоиновая и сложноэфирная конденсации, реакции Гриньяра, Виттига, Кневенагеля. К аналогичным реакциям по связям C=N можно отнести присоединение циановодорода.

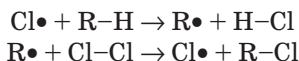
Реакции *радикального замещения* проходят те же стадии: инициирования цепи, развития цепи, обрыва цепи (рекомбинации).

Так, реакция радикального хлорирования алканов происходит по следующей схеме.

1. Инициирование цепи — происходит, как правило, при фотооблучении:



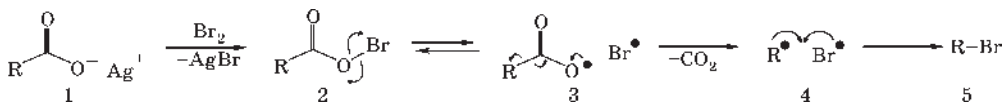
2. Развитие цепи:



3. Обрыв цепи:

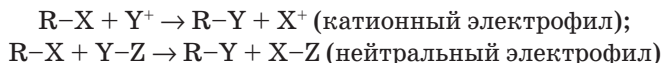


По механизму S_{R} происходит реакция серебряных солей карбоновых кислот с галогенами, приводящая к образованию алкилгалогенидов (*реакция Бородин — Хундликера*):



Серебряная соль карбоновой кислоты 1 быстро реагирует с бромом, образуя промежуточное соединение 2 (ацилгипобромит), которое в результате гомолитического разрыва связи O—Br образует радикальную пару 3. Декарбоксилирование ацетильного радикала приводит к образованию радикальной пары 4, ее рекомбинация дает продукт реакции 5.

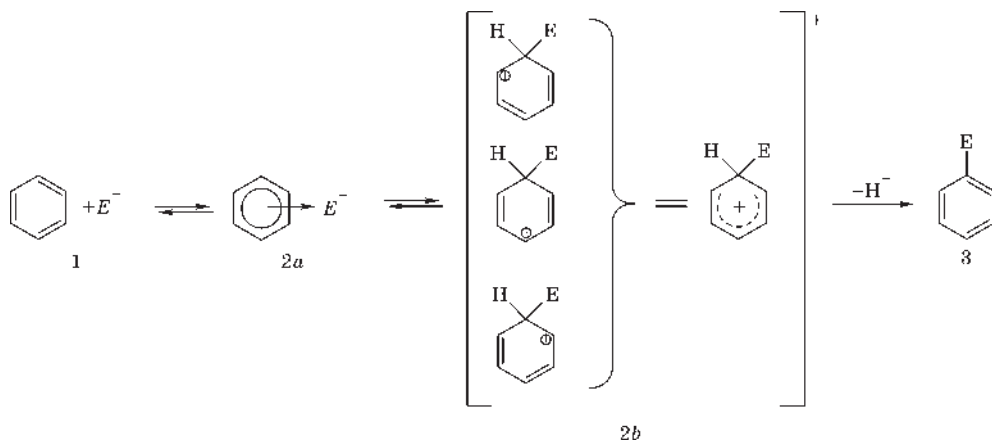
Реакции *электрофильного замещения* происходят по следующему механизму:



Реакции электрофильного замещения особенно свойственны ароматическим соединениям, что объясняется высокой электронной плотностью ароматического кольца, способного притягивать положительно заряженные частицы. В алифатическом ряду такие реакции встречаются довольно редко.

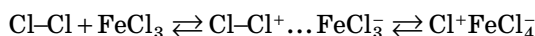
Механизм $\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$ включает несколько этапов. Взаимодействие электрофила (E^+) с π -электронной системой ароматического кольца приводит к образованию

π -комплекса **2a**, который затем трансформируется в σ -комплекс **2б**, который называется ариониевым ионом. Далее σ -комплекс стабилизируется, быстро отщепляя протон (H^+). Уходящая частица носит название электрофуг. Это можно показать следующей схемой:

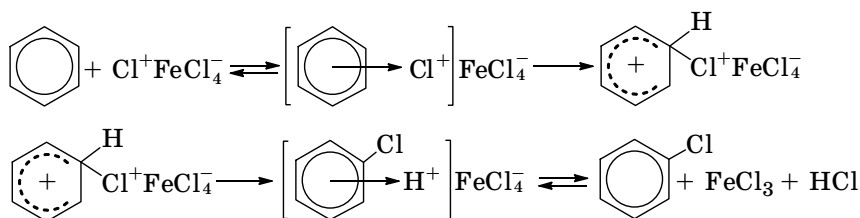


Лимитирующей стадией в подавляющем большинстве реакций S_EAr является первый этап. В качестве катализаторов используют кислоты Льюиса, например $AlCl_3$, $FeCl_3$, $FeBr_3$, $ZnCl_2$. При этом действующая активная электрофильная частица образуется в результате взаимодействия катализатора с реагентом.

Так, хлорирование бензола катализируется трихлоридом железа, который на первом этапе процесса взаимодействует с дихлором с образованием реакционноспособного комплекса:



Образовавшийся активный электрофил атакует молекулу бензола:



Примерами реакций S_EAr могут служить реакции галогенирования, нитрования, сульфирования, алкилирования и ацилирования (*реакция Фриделя — Крафта*) ароматических соединений.

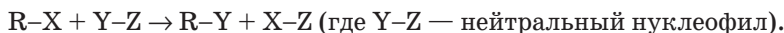
В случае замещенных бензолов следует учитывать влияние заместителей на процессы стабилизации образующихся интермедиатов. По своему влиянию на скорость реакции S_EAr заместители в ароматическом кольце подразделяются на активирующие (способствующие реакции) и дезактивирующие (замедляющие реакцию). Некоторые группы ориентируют замещение в *орто*- и *пара*-положения, другие — в *мета*.

Реакционная способность и ориентация различных групп в производных бензола приведены в таблице 2.1.

Реакционная способность и ориентация различных групп в производных бензола

Положение	Сильно активирующие	Активирующие	Деактивирующие	Сильно деактивирующие
Орто- и пара-замещение	OH, NH ₂ , NHR, NRR'	Ar, R, OR, NH-COR, OCOR, SR	Cl, Br, I	Нет
Мета-замещение	Нет	Нет	CHO, COR, COOH, COOR, CCl ₃	NO ₂ , CN, NH ₃ ⁺

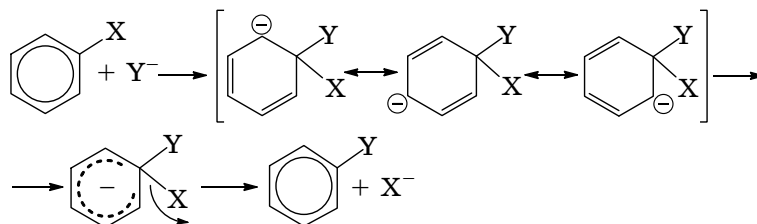
Механизм реакций *нуклеофильного замещения* можно представить схемами:



Реакции нуклеофильного замещения в алифатическом ряду широко распространены, тогда как реакции ароматического нуклеофильного замещения (S_NAr) встречаются относительно редко.

К реакциям алифатического нуклеофильного замещения относят: гидролиз (алкил-, ацилгалогенидов, сложных эфиров), алкилирование алкилгалогенидами, образование и переэтерификация простых и сложных эфиров, алкилирование и ацилирование, получение алкилгалогенидов из спиртов, простых и сложных эфиров и др.

Реакции S_NAr происходят в две стадии:



На первой стадии реакции происходит присоединение нуклеофила (Y^-), на второй — отщепление уходящей частицы (X^-), называемой нуклеофугом. Другими словами, имеет место механизм присоединения-отщепления. Протеканию реакции этого типа благоприятствуют электроноакцепторные заместители в ароматическом кольце (например, NO₂, CN, COR и др.), стабилизирующие интермедиат.

2.5.4. По молекулярности реакции

Молекулярность реакции — это минимальное число частиц, участвующих в элементарном акте химического взаимодействия. Молекулярность реакции указывает на число молекул, в которых происходит изменение ковалентных связей в стадии, определяющей (*лимитирующей*) суммарную скорость реакции, — самой медленной стадии реакции. Если в стадии, лимитирующей скорость реакции, участвует одна молекула, то реакцию считают *мономолекулярной*, если две — то *бимолекулярной*. Реакции с большей молекулярностью встречаются крайне редко.

Эту классификацию сочетают с первыми двумя или с первой и говорят, например, о реакциях мономолекулярного нуклеофильного замещения (S_N1), бимолекулярного нуклеофильного замещения (S_N2), мономолекулярного элиминирования (E1), бимолекулярного элиминирования (E2).

Конкретные примеры реакций будут рассматриваться далее — в модулях, посвященных рассмотрению химических реакций с участием органических соединений конкретного класса.

2.6. РЕАКЦИИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

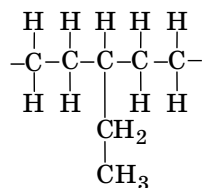
Полимеризация — это процесс, в результате которого молекулы низкомолекулярных веществ (мономеров) соединяются друг с другом при помощи ковалентных связей в макромолекулы полимеров. Реакция полимеризации представляет собой сложный процесс, состоящий из большого числа последовательных реакций.

Длина полимерной цепи определяется числом повторяющихся мономерных звеньев — *степенью полимеризации*, которая может принимать значения от нескольких сотен до десятков тысяч. Относительная молекулярная масса полимерных веществ составляет от 10 000 до 1 000 000 и выше.

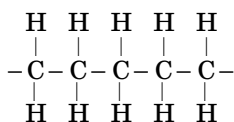
Свойства полимеров определяются их структурой и свойствами исходных мономеров.

Полимеры могут иметь линейную или разветвленную структуру. Широко распространены полимеры, имеющие трехмерную сетчатую структуру. Линейные полимеры имеют организованную внутреннюю структуру, основанную на принципе плотной упаковки, поэтому характеризуются высокой плотностью, температурами плавления, прочностью. Разветвленные полимеры обладают беспорядочной упаковкой, поэтому их прочность и температуры плавления ниже, чем у линейных полимеров. Сетчатые полимеры отличаются высокой твердостью, жесткостью и хрупкостью.

Так, самый распространенный в мире полимерный материал — полиэтилен — производится в двух формах: полиэтилен низкой плотности (LDPE — Low Density Polyethylene) и полиэтилен высокой плотности (HDPE — High Density Polyethylene). Полиэтилен низкой плотности имеет некоторые разветвления в цепи:

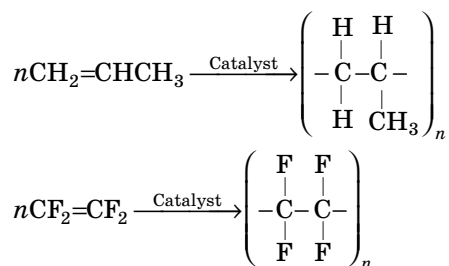


тогда как в структуре полиэтилена высокой плотности практически все мономерные звенья расположены линейно:



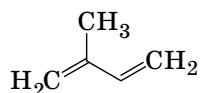
что приводит к плотной упаковке макромолекул и, как следствие, к высокой плотности. Поэтому полиэтилен этого типа прочный, твердый и непрозрачный, его используют для изготовления пластиковых труб, бутылок, игрушек. Полиэтилен низкой плотности в виде тонкой прозрачной пленки применяют для хранения и транспортировки пищевых продуктов.

Широкое применение на практике находят полипропилен и тефлон, которые получают из пропена и тетрафторэтена соответственно:

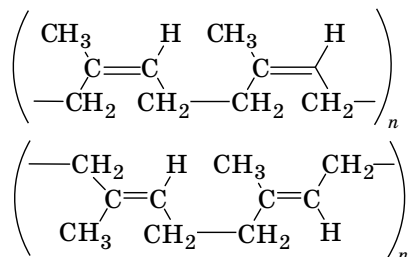


Особое место среди полимеров занимают *каучуки*, которые могут иметь как натуральное (природное), так и искусственное происхождение.

Натуральный каучук является полимером изопрена:

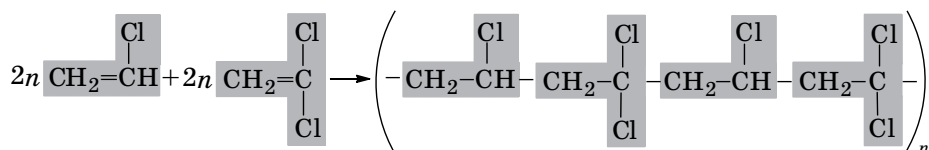


В процессе полимеризации мономера, содержащего две двойные связи, может образоваться углеродная цепь с *цис*- или *транс*-конфигурацией относительно двойной связи:

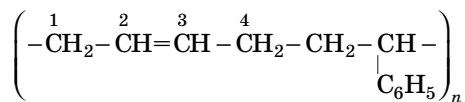


Натуральный каучук характеризуется *цис*-конфигурацией, что является причиной его высокой эластичности. *Транс*-изомер (гуттаперча), напротив, твердый и неэластичный. Он находит применение как материал для производства мячей для гольфа, хоккейных шайб. Оба изомера изопрена в настоящее время получают синтетическим путем.

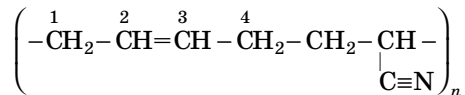
В отличие от *гомополимеров* — полимеров, образованных из одного и того же мономера, структура *сополимера* построена чередованием фрагментов разных исходных мономеров. Например, пластиковая пленка, в которую заворачивают бутерброды и другие пищевые продукты, является сополимером хлорэтена (винилхлорида) и 1,1-дихлорэтена:



Некоторые синтетические каучуки получают, используя процесс сополимеризации. Например, бутадиен-стирольный каучук и бутадиен-нитрильный каучуки:



бутадиен-стирольный каучук



бутадиен-нитрильный каучук

Преимущество метода сополимеризации состоит в том, что, варьируя соотношение между компонентами, можно управлять свойствами каучука.

Полимеризация может происходить с участием свободных радикалов, ионов или координационных соединений.

Радикальная полимеризация — радикально-цепной процесс полимеризации, в котором активные центры роста макромолекул являются свободными радикалами.

Радикальная полимеризация всегда протекает по *цепному механизму*.

Функции активных промежуточных продуктов при радикальной полимеризации выполняют свободные радикалы. В качестве мономеров для радикальной полимеризации могут быть использованы замещенные алкены $CH_2=CH-X$ и $CH_2=CX_2$ ($X=H, Hal, COOH, COOR, OCOR, CN, CONH_2, C_6H_5, C_6H_4Y$), $CH_2=CXY$ ($X=Alk, Y=COOH, COOR, CN$); $CH_2-CX=CH-CH_2$ и $CH_2-CH=CH-CHX$ ($X=H, Alk, Hal$, полярная группа).

К числу промышленно важных мономеров, вступающих в радикальную полимеризацию, относятся: этилен, винилхлорид, винилацетат, винилиденхлорид, тетрафторэтилен, акрилонитрил, метакрилонитрил, метилакрилат, метилметакрилат, стирол, бутадиен, хлоропрен и др.

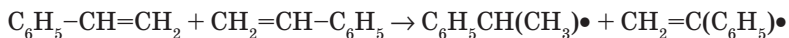
Радикальная полимеризация обычно включает четыре стадии: инициирование, рост цепи, обрыв цепи и передачу цепи.

2.6.1. Инициирование

Инициирование радикальной полимеризации состоит в образовании в реакционной системе свободных радикалов, способных начать реакционные цепи. Для зарождения цепи используются как физические, так и химические методы. К первым относятся термолиз, фотолиз, радиоллиз. Ко вторым — разложение веществ, называемых радикальными инициаторами (пероксидов, гидропероксидов, азосоединений).

Термическое инициирование применяется довольно редко. Оно наблюдается, например, при полимеризации бутадиена при повышенных температурах, а также стирола и метилметакрилата, образующих сравнительно стабилизированные радикалы.

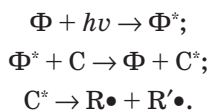
Образование таких радикалов происходит за счет бимолекулярного инициирования:



Фотохимическое инициирование основано на образовании свободных радикалов в результате гомолитического разрыва химических связей при поглощении квантов иницирующего облучения или молекулами мономера, или специально введенными фотоинициаторами или фотосенсибилизаторами.

Сущность процесса фотоинициирования полимеризации без использования инициаторов или фотосенсибилизаторов заключается в облучении реакционной массы ультрафиолетовым излучением с определенной длиной волны, зависящей от того, разрыва какой двойной связи необходимо добиться. Так, при облучении алилового эфира метакриловой кислоты можно провести селективный разрыв метакрилатной двойной связи, не затрагивая аллильную двойную связь.

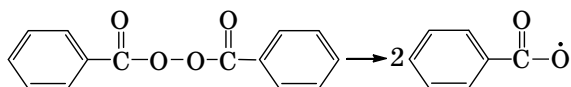
Кроме прямого фотоинициирования, используют фотосенсибилизаторы, молекулы которых поглощают излучение, переходят в возбужденное состояние и передают возбуждение молекуле фотоинициатора или мономера:



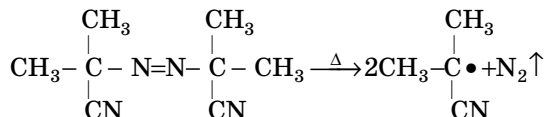
Радиационное инициирование полимеризации проводят облучением ионизирующим излучением (α -, β -, γ -лучи, ускоренные электроны, протоны и др.).

Распад нестойких веществ — *инициаторов* — происходит через гомолитический разрыв ковалентных связей, сопровождающийся образованием свободных радикалов.

В качестве инициаторов широко используют различные типы пероксидов: алкилпероксиды (дитретбутилпероксид), гидропероксиды (кумилгидропероксид), перэфиры (трет-бутилпербензоат), ацилпероксиды (бензоилпероксид) и др. Пероксиды при нагревании распадаются следующим образом (на примере бензоилпероксида):

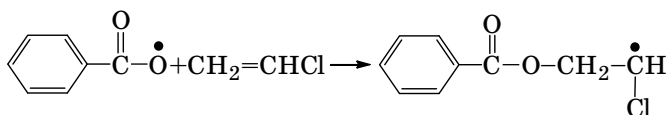


Кроме пероксидов, в качестве инициаторов широко используют азосоединения, среди которых наибольшее распространение получил 2,2'-азо-*бис*-изобутиронитрил (AIBN):

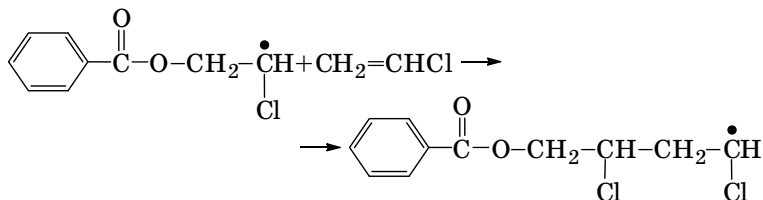


2.6.2. Рост цепи

Радикал, образующийся при распаде молекулы инициатора, присоединяется к двойной связи мономера и начинает цепной процесс:



Стадия роста цепи заключается в последовательном присоединении молекул мономера к растущему макрорадикалу:

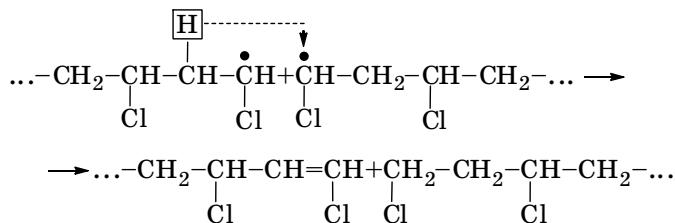


Реакция роста цепи многократно повторяется, что приводит к образованию длинных полимерных цепей, содержащих на концах активные радикальные центры.

2.6.3. Обрыв цепи

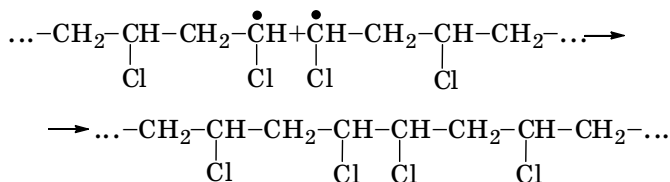
Заключительной стадией процесса является обрыв цепи. Обрыв цепи в процессе радикальной полимеризации заключается в бимолекулярном взаимодействии двух макрорадикалов. При этом могут протекать две реакции — диспропорционирования и рекомбинации.

В случае *диспропорционирования* один макрорадикал отщепляет от другого атом водорода:



При этом образуются две стабильные макромолекулы.

В процессе *рекомбинации* оба макрорадикала соединяются друг с другом:



При этом две растущих полимерных цепи объединяются в одну макромолекулу.

2.6.4. Передача цепи

Стадия передачи цепи заключается во взаимодействии растущей цепи с веществами, присутствующими в реакционной смеси. При этом происходит перенос активного центра макрорадикала на другую молекулу (мономер, полимер, инициатор, растворитель). При этом макромолекула теряет возможность дальнейшего роста.

Если образовавшийся новый радикал способен продолжать кинетическую цепь, то реакция полимеризации продолжается дальше с прежней скоростью. Если же новый радикал малоактивен, то либо скорость полимеризации замедляется, либо

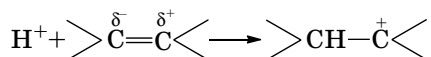
процесс останавливается. Это используется для ингибирования радикальной полимеризации.

Для получения полимера с высокой молекулярной массой необходима высокая чистота мономера. Напротив, при получении низкомолекулярных полимеров в реакционную смесь специально добавляют вещества, способные оборвать цепь. В целом реакция передачи цепи приводит к образованию полимера с низкой степенью полимеризации. Передача цепи на макромолекулы приводит к образованию разветвленных, сшитых и привитых полимеров.

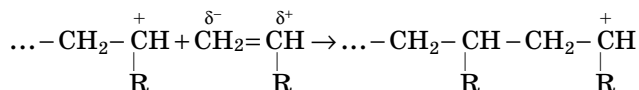
Реакции роста цепи и передачи цепи конкурируют друг с другом.

Ионная полимеризация — реакция полимеризации, инициаторами которой являются ионы или поляризованные частицы. Ионную полимеризацию подразделяют на *анионную* и *катионную*, инициаторами которых являются соответственно анионы или катионы. Кроме того, существует координационно-ионная полимеризация. Существует определенная избирательность мономеров: одни мономеры способны вступать в реакции и катионной, и анионной полимеризации, другие — только в одну из этих реакций.

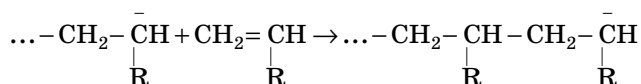
На первой стадии *катионной полимеризации*, катализируемой сильными минеральными кислотами, катион H^+ присоединяется к одному из углеродных атомов двойной связи, в результате чего возникает положительно заряженный карбониевый ион (карбокатион):



Рост цепи осуществляется в результате присоединения к карбокатиону молекулы мономера:



При использовании в качестве катализаторов полимеризации щелочных металлов или металлоорганических соединений (изопропилкалий или *n*-бутиллитий) в растущей полимерной цепи образуется отрицательно заряженный карбониевый ион (карбанион). Такая полимеризация называется *анионной*. При этом рост цепи осуществляется по схеме:



Реакция полимеризации бутадиена под действием металлического натрия лежит в основе разработанного С. В. Лебедевым первого в мире промышленного метода получения синтетического каучука.

Реакции полимеризации, происходящие по радикальному и ионному механизмам, имеют ряд существенных различий.

На протекание процесса ионной полимеризации влияет как реакционная способность молекулы мономера, так и состояние активного центра роста цепи. В реакциях радикальной полимеризации рост цепи не зависит от иницирующего радикала, а зависит только от реакционной способности мономера и радикала.

Ионная полимеризация обычно протекает очень быстро (иногда реакция может пройти за несколько секунд). Это является как следствием высокой константы роста цепи, так и высокой концентрации активных центров вследствие отсутствия бимолекулярного обрыва цепи.

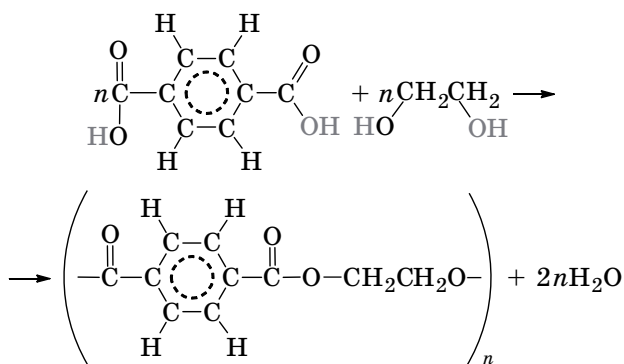
Кинетика ионной полимеризации и строение образующихся полимеров сильно зависят от характера среды. Как правило, чем больше полярность среды, тем выше скорость процесса. В радикальной полимеризации среда практически не оказывает влияния на скорость полимеризации, но влияет на молекулярную массу образующегося полимера.

Ионная полимеризация может протекать как в полярной, так и в неполярной среде. Многие реакции ионной полимеризации протекают без обрыва кинетической и материальной цепи. Добавлением другого мономера можно получать блок-сополимеры.

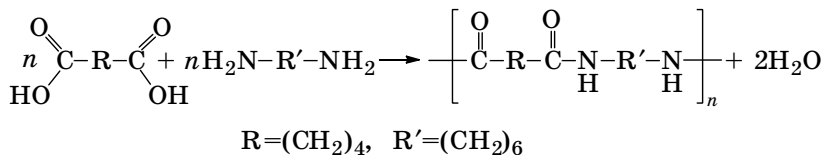
Второй реакцией, приводящей к образованию полимеров, является *реакция поликонденсации* — процесс образования макромолекул из молекул мономеров, сопровождающийся выделением низкомолекулярных продуктов, например H_2O .

Методом поликонденсации синтезируют в промышленных масштабах такие линейные полимеры, как полиамиды, полиуретаны, поликарбонаты, полиэфиры, а также сетчатые полимеры, в том числе алкидные и фенолальдегидные смолы.

Так, в практике производства синтетических волокон полиэфиры получают конденсацией дикарбоновых кислот и диолов. Например, поликонденсация терефталевой (бензол-1,4-дикарбоновой) кислоты и этиленгликоля (этан-1,2-диола) происходит по схеме:



Поликонденсация адипиновой (гександиовой) кислоты и гексаметилендиамина (гексан-1,6-диамина) приводит к образованию продукта — полигексаметиленадипинамида, играющего важную роль в производстве полиамидных волокон:



Практически все биополимеры (в частности, белки, ДНК и РНК, хитин, целлюлоза) синтезируются в живых организмах поликонденсацией с участием соответствующих комплексов ферментов.

АЛКАНЫ

Краткие теоретические положения. Алканы — насыщенные углеводороды, парафины, алифатические соединения.

Тип гибридизации атомов углерода: sp^3 — четыре гибридные орбитали атома С направлены в вершины тетраэдра под углами $109^\circ 28'$.

Характер химических связей: одинарные (σ) ковалентные, неполярные, плохо поляризуемые.

Названия неразветвленных алканов образуются при добавлении суффикса -ан к соответствующему корневому слову, образованному из греческого числительного (за исключением метана, этана, пропана и бутана).

Общая формула гомологического ряда: $C_n H_{2n+2}$.

Простейший представитель класса — метан (CH_4).

Изомерия: простейший вид структурной изомерии — изомерия углеродного скелета.

Низкая химическая активность — следствие природы химических связей между атомами углерода.

Наиболее характерные химические реакции — реакции радикального замещения.

Алканы (предельные углеводороды, насыщенные углеводороды, парафины, алифатические соединения) — ациклические углеводороды линейного или разветвленного строения, содержащие только простые одинарные связи и образующие гомологический ряд с общей формулой $C_n H_{2n+2}$.

Под гомологическим рядом имеется в виду ряд соединений одного класса, при этом каждый член этого ряда отличается по составу от предшествующего и последующего на одну и ту же группу атомов — так называемую *гомологическую разность* (CH_2).

Алканы являются насыщенными углеводородами и содержат максимально возможное число атомов водорода. Каждый атом углерода в молекулах алканов находится в состоянии sp^3 -гибридизации — четыре гибридные орбитали атома С равны по форме и энергии и направлены в вершины тетраэдра под углами $109^\circ 28'$ (см. Модуль 1).

Простейшим представителем класса является метан (CH_4). Молекула метана содержит один атом углерода, валентность которого полностью насыщена водородными атомами. Молекулу метана можно смоделировать различным образом (рис. 3.1).

Валентные углы в алканах близки к тетраэдрическим, поэтому молекулы, в которых $n > 2$, имеют не линейную, а зигзагообразную форму. Наглядно это можно

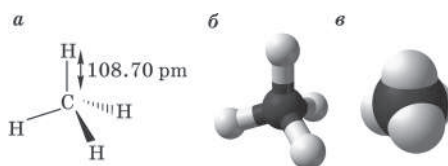
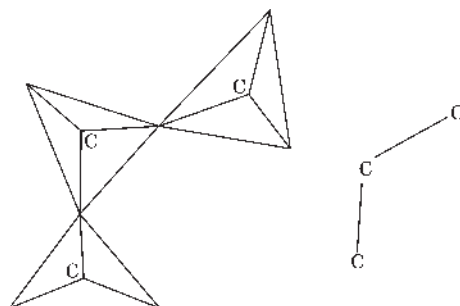
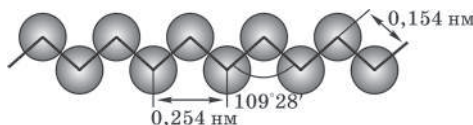


Рис. 3.1
 Модели молекулы метана:
 а — тетраэдрическая; б — шаростержневая
 (Кюгеля — Штаба); в — Стюарта — Бриглеба.

представить, если взять несколько одинаковых тетраэдров, в центрах которых находятся атомы углерода, и приставить их друг к другу вершинами. Если соединить теперь центры тетраэдров линиями, то зигзагообразность углеродной цепи становится очевидной:



Полученная углеродная цепочка называется углеродным скелетом молекулы:



Геометрию расположения атомов углерода в цепи алкана можно продемонстрировать также с помощью шаростержневых моделей молекул, как это сделано для пропана и гептана на рисунке 3.2.

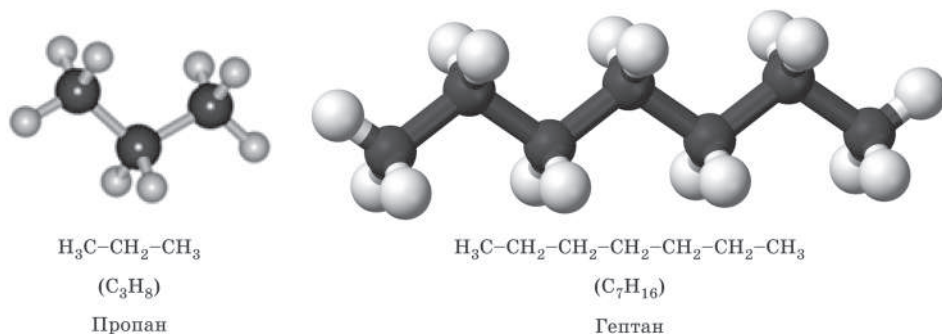
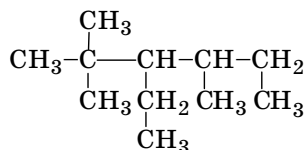


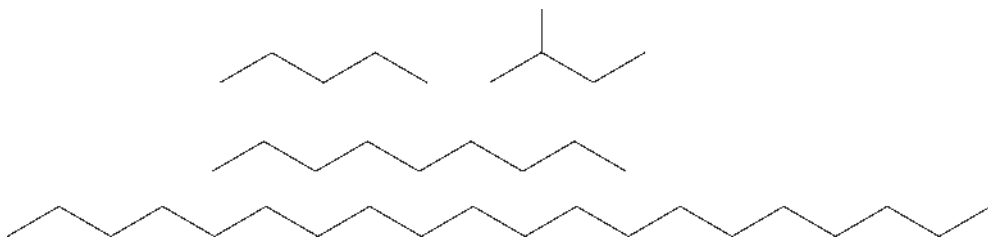
Рис. 3.2
 Шаростержневые модели молекулы пропана и гептана

При этом очевидно, что концевые атомы углерода в цепи будут связаны с тремя атомами водорода, а остальные — с двумя. Иными словами, молекула любого неразветвленного алкана, содержащая n атомов углерода, состоит из n групп CH_2 ($2n$ атомов водорода) + еще двух атомов водорода у концевых атомов углерода. Таким образом, на n атомов углерода всегда будет приходиться $2n + 2$ атомов водорода. Отсюда становится понятной общая формула гомологического ряда алканов: $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$. Из общей формулы легко получить *брутто-формулу* любого члена ряда. Так, при $n = 1$ мы получаем $2n + 2 = 4$ — метан CH_4 . Если $n = 2$, $2n + 2 = 6$ (этан C_2H_6). При $n = 3$ — $2n + 2 = 8$ (пропан C_3H_8) и т. д. Молекула синтезированного впервые в 1952 г. *n*-гектана содержит 100 C-атомов и 202 атома водорода: $\text{C}_{100}\text{H}_{202}$.

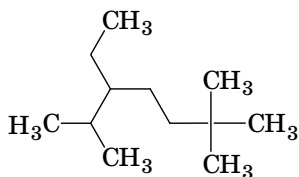
Структурные формулы алканов можно изображать с разной степенью подробности. В полной структурной формуле показывают все символы химических элементов (углерода и водорода) и изображают все ковалентные связи между атомами с помощью валентных штрихов, правда, чаще всего ограничиваясь связями C—C, например:



Можно представить структурную формулу в сокращенном виде — «без излишних подробностей», т. е. показывать лишь углеродную цепь, не изображая при этом символы атомов углерода и водорода. То или иное число водородных атомов легко домыслить, помня о четырехвалентности углерода. Например, для *n*-пентана, 2-метилбутана, *n*-нонана и эйкозана такие сокращенные формулы имеют вид:



Концевые точки в такой формуле символизируют группу CH_3 , а «внутренние» точки — группы CH_2 . Иногда концевые метильные группы в подобных формулах представляют полностью:



В случае разветвленных алканов различают первичный, вторичный, третичный и четвертичный атомы углерода. Основанием такой классификации является число связанных с каждым из них других атомов углерода: первичный — с одним, вторичный — с двумя, третичный — с тремя, четвертичный — с четырьмя (рис. 3.3).

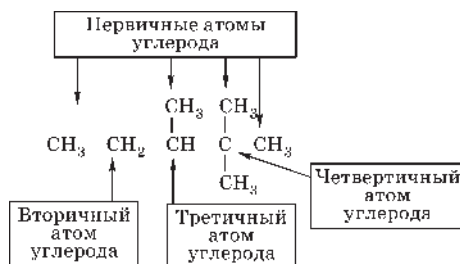


Рис. 3.3
Классификация углеродных атомов
в структуре алкана

3.1. НОМЕНКЛАТУРА

Первые четыре алкана имеют исторически сложившиеся названия: метан, этан, пропан, бутан. Эти названия не являются систематическими. Названия других алканов, начиная с C_5H_{12} , строятся на основе греческого числительного, соответствующего числу атомов углерода в молекуле: 5 — пент-, 6 — гекс-, 7 — гепт-, 8 — окт-, 9 — нон- и т. д. Затем к соответствующему корневому слову добавляется суффикс *-ан*. Названия первых десяти членов гомологического ряда нормальных (неразветвленных, линейных) алканов таковы:

Гомологический ряд алканов (первые 10 членов)

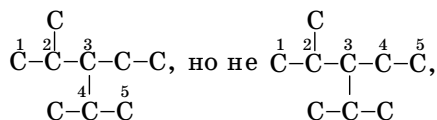
Метан	CH_4	CH_4
Этан	CH_3-CH_3	C_2H_6
Пропан	$CH_3-CH_2-CH_3$	C_3H_8
<i>n</i> -Бутан	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$	C_4H_{10}
<i>n</i> -Пентан	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	C_5H_{12}
<i>n</i> -Гексан	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	C_6H_{14}
<i>n</i> -Гептан	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	C_7H_{16}
<i>n</i> -Октан	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	C_8H_{18}
<i>n</i> -Нонан	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	C_9H_{20}
<i>n</i> -Декал	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	$C_{10}H_{22}$

Обычно в качестве указателя на неразветвленность цепи перед названием добавляют приставку *n*-, что означает «нормальный» (линейный, неразветвленный).

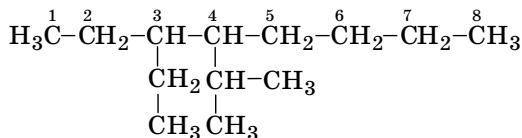
Под *алкильным радикалом* (R) понимается остаток, который образуется при удалении одного водородного атома из формулы алкана. Название алкильного радикала образуется из названия соответствующего алкана путем замены суффикса *-ан* на *-ил*. Например: CH_3 — метил, CH_3CH_2 — этил, $CH_3CH_2CH_2$ — *n*-пропил, $CH_3CH_2CH_2CH_2$ — *n*-бутил и т. д. По аналогии с рассмотренной выше классификацией атомов углерода алкильные радикалы подразделяют на первичные, вторичные и третичные. Примером первичных алкилов может служить метил $-CH_3$, вторичных — изопропил $-CH(CH_3)_2$ и вторичный бутил (втор-бутил): $-CH(CH_3)(CH_2CH_3)$, третичных — третичный бутил (трет-бутил): $-C(CH_3)_3$. Правила IUPAC разрешают использовать приведенные выше несистематические названия алкильных заместителей.

Для того чтобы построить название какого-либо разветвленного алкана, необходимо следовать следующему порядку действий.

1. Выбрать главную углеродную цепь — наиболее длинную неразветвленную или (в случае нескольких одинаковых по длине цепей) цепь с максимальным числом разветвлений, например:

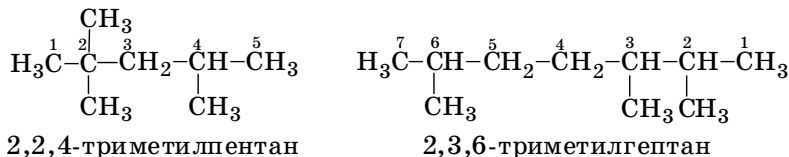


2. Пронумеровать атомы углерода в главной цепи так, чтобы у заместителей по возможности был бы минимальный номер (локант) в цепи. Впоследствии в названии соединения цифрой нужно будет указать номер углеродного атома, при котором находится тот или иной заместитель, например:



При такой нумерации заместители находятся у третьего и четвертого атомов углерода главной цепи. При нумерации справа налево заместители имели бы положения 5 и 6, поэтому этот порядок нумерации является неверным.

3. Дать названия заместителям, перечисляя их в алфавитном порядке* и указывая их положение в цепи цифрой — номером атома углерода, у которого они находятся, а затем название главной цепи. Если одинаковые заместители повторяются, то нужно дать через запятую цифры, указывающие их положение в главной цепи, а число одинаковых групп представить приставками *ди-*, *три-*, *тетра-* и т. д., например:

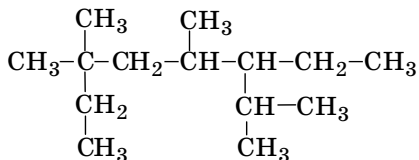


Итак, *построение названия разветвленного алкана*:

1) локанты — цифры (положение заместителей в главной цепи) + названия углеводородных радикалов;

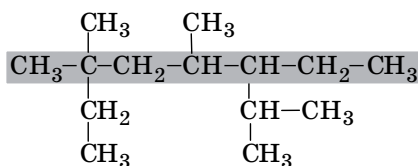
2) название главной цепи (нормального алкана): корень (числительное на греческом языке) + суффикс *-ан*.

Рассмотрим пример: дадим название углеводороду по номенклатуре IUPAC:

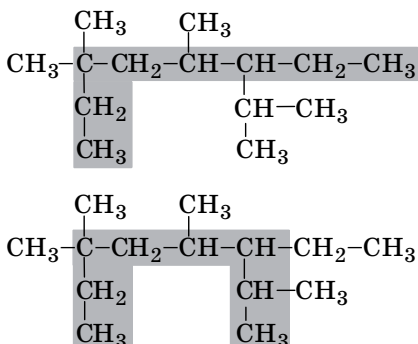


*В разных языках этот порядок естественным образом различается. Например, углеводород $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ в соответствии с этим правилом по-русски будет называться 2-метил-3-этилгексан, а по-английски 3-ethyl-2-methylhexane.

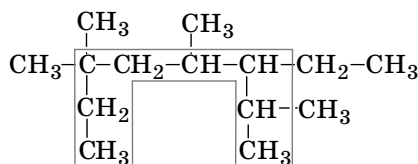
Попробуем выбрать наиболее длинную цепь. Типичная ошибка — выбрать ту цепь, которая расположена горизонтально:



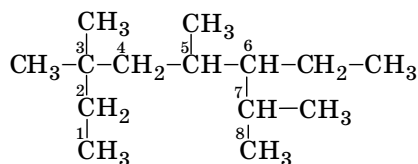
Выбор неверный. Выделенная цепь из семи атомов углерода не является самой длинной. Повторим попытку:



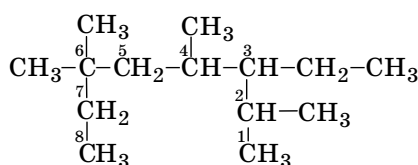
В двух приведенных вариантах решения действительно выбрана максимально длинная цепь из восьми углеродных атомов. Чтобы выбрать единственно верный вариант, используем второе условие: цепь должна быть максимально разветвленной.



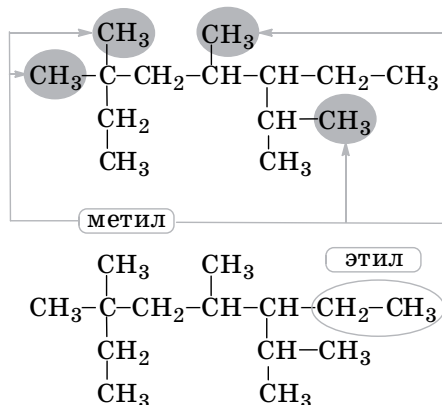
Теперь верно. Эта цепь и самая длинная, и самая разветвленная. Теперь необходимо пронумеровать атомы углерода.



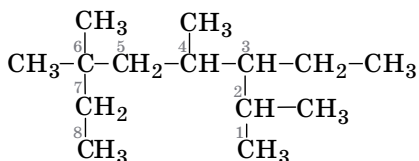
Неправильная нумерация. Заместители должны иметь минимальные цифры, указывающие их положения в цепи (локанты).



Верно. Теперь называем заместители.



Итак, при основной цепи имеются четыре метил-радикала и один радикал этил. Определяем их положение в цепи.



Метилы расположены у второго, четвертого и шестого (два метила) атомов углерода основной цепи, радикал этил расположен у третьего атома углерода основной цепи.

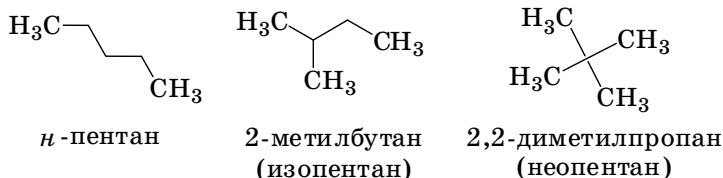
Итак, название данного углеводорода: 2,4,6,6-тетраметил-3-этилоктан.

3.2. ИЗОМЕРИЯ

Термин «изомерия» был впервые введен в науку Йенсом Якобом Берцелиусом в 1830 г. Изомерные соединения (*изомеры*) характеризуются одним и тем же составом, но разными структурами. Другими словами, они отображаются одной и той же брутто-формулой, но разными структурными формулами. Вследствие различий в структурах изомеры обладают разными физическими и химическими свойствами.

Изомерия предельных углеводородов является простейшим видом *структурной изомерии* — изомерией углеродного скелета. В этом случае изомеры различаются порядком соединения атомов в молекулах — только числом, типом и расположением заместителей в цепи.

Например, одной и той же брутто-формуле алкана C_5H_{12} может отвечать несколько разных по строению (и, как следствие, по физическим и химическим свойствам) соединений, среди которых:



Очевидно, первые три члена гомологического ряда алканов — метан (CH_4), этан (C_2H_6) и пропан (C_3H_8) — не могут иметь структурных изомеров. Теоретически возможное число изомеров алканов с $n > 3$ возрастает с увеличением числа атомов углерода в молекуле в геометрической прогрессии. Для алканов с $n = 4-12$ число изомеров равно 2, 3, 5, 9, 18, 35, 75, 159, 355 соответственно. Так, для углеводородов состава C_6H_{12} существует 5 изомеров: *n*-гексан, 2-метилпентан (изопентан), 3-метилпентан, 2,2-диметилбутан, 2,3-диметилбутан. Соединение состава C_8H_{18} имеет восемнадцать изомеров, для пентакозана $\text{C}_{25}\text{H}_{52}$ теоретически возможно существование 36 797 588 изомеров, а для триаконтана $\text{C}_{30}\text{H}_{62}$ — 4 111 846 763 изомеров.

Узнайте больше. Формулы, по которой можно по числу атомов углерода в алкане $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ рассчитать число его изомеров, не существует. Для решения этой задачи предлагаются так называемые рекуррентные формулы (от *лат.* *recurrens* — возвращающийся), которые позволяют рассчитать число изомеров *n*-го члена гомологического ряда, если уже известно число изомеров предыдущего члена. Задача о теоретически возможном числе изомеров алканов впервые была решена английским математиком Артуром Кэли (1821–1895), одним из основоположников раздела математики, называемого топологией. Расчеты для больших значений *n* (вплоть до углеводорода $\text{C}_{400}\text{H}_{802}$) были проведены сравнительно недавно с помощью компьютеров. Уже для алкана $\text{C}_{167}\text{H}_{336}$ число изомеров превышает число элементарных частиц в видимой части Вселенной, которое оценивается как 10^{80} . Для $\text{C}_{400}\text{H}_{802}$ получено значение, трудно поддающееся воображению: $4,776 \cdot 10^{199}$ изомеров.

Поскольку связи между атомами С являются одинарными (σ -связи) и располагаются не по прямой, оказывается возможным свободное вращение вокруг углерод-углеродной связи. В результате такого вращения углеродная цепь может принимать различные конфигурации (конформации). Под *конформацией* (от *лат.* *conformatio* — форма, построение, расположение) молекулы понимают пространственное расположение атомов в молекуле определенной конфигурации, обусловленное поворотом вокруг одной или нескольких одинарных сигма-связей.

Свободное вращение между двумя sp^3 -гибридными атомами углерода в молекуле этана $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$ лишь незначительно затрудняется взаимным влиянием шести водородных атомов. Поскольку группы CH_3 могут быть повернуты на любой угол друг относительно друга, существует бесчисленное множество *конформеров* (ротамеров). Конформационные формы легко переходят одна в другую. Как правило, конформеры невозможно выделить в индивидуальном состоянии.

На стабильность той или иной конформации влияют заместители, и особенно функциональные группы.

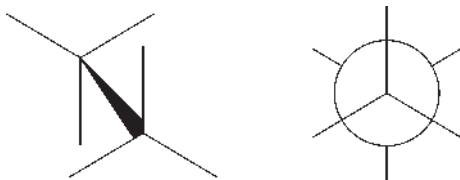
Следует обратить внимание на то, что конформеры не являются разными химическими соединениями, напротив, они представляют собой разные формы пространственного воплощения молекул одного и того же вещества.

Узнайте больше. Существует бесчисленное множество конформеров (или ротамеров), поскольку угол поворота групп относительно друг друга может быть любым. Наиболее энергетически выгодной является такая конформация, в которой взаимное влияние водородных атомов минимально.

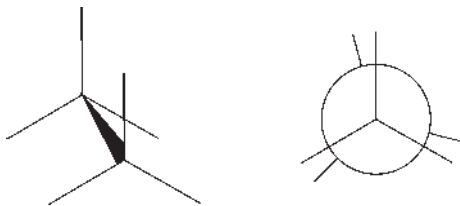
Различают следующие виды конформаций.

1. Заторможенная (или трансoidная конформация) (*англ.* *staggered conformation*) — заместители одного атома на проекции размещены между замести-

телями другого атома, деля валентные углы. При этом заместители расположены максимально далеко друг от друга в пространстве. Такие конформации обладают наименьшей энергией.



2. Заслоненная конформация (или цисоидная конформация) (*англ.* eclipsing conformation) — конформация, в которой заместители как бы налагаются друг на друга или находятся в наиболее близком положении друг к другу. Такие конформации обладают наиболее высокой энергией.



3.3. ПОЛУЧЕНИЕ

Главными источниками алканов (а также других углеводородов) являются нефть и природный газ, которые обычно встречаются в природе совместно. Крекинг нефти позволяет получать алканы в смеси с алкенами.

Алканы можно получить и в лабораторных условиях. Химические реакции, в результате протекания которых образуются алканы, можно разделить на две категории: без изменения числа атомов углерода в исходном веществе и с изменением числа атомов углерода в исходном веществе. К первой категории можно отнести такие реакции, как гидрирование непредельных углеводородов, восстановление алкилгалогенидов и спиртов, реакция Кижнера — Вольфа, реакция Клемменсена. Получение алканов из соединений, содержащих большее число атомов углерода, возможно в процессе крекинга, а также сплавления солей карбоновых кислот со щелочами. Чтобы получить алканы из соединений с меньшим числом атомов углерода, необходимо воспользоваться реакцией Вюрца или реакцией электролиза солей карбоновых кислот. Ниже приведены примеры указанных реакций.

3.3.1. Каталитическое гидрирование непредельных углеводородов

Реакция гидрирования подразумевает присоединение молекул диводорода по кратным связям непредельных углеводородов.

Из алкенов $C_nH_{2n} + H_2 \rightarrow C_nH_{2n+2}$, например, при гидрировании пропена образуется пропан: $C_3H_6 + H_2 \rightarrow C_3H_8$.

Из алкинов $C_nH_{2n-2} + 2H_2 \rightarrow C_nH_{2n+2}$, например, полное (исчерпывающее) гидрирование пропина дает пропан: $C_3H_4 + 2H_2 \rightarrow C_3H_8$.

В качестве катализаторов используют никель, платину или палладий.

Узнайте больше. Весьма эффективным и широко применяемым на практике для гидрирования органических соединений является катализатор «никель Ренея» или «скелетный никель».

Никель Ренея представляет собой серый высокодисперсный порошок (размер частиц обычно 400–800 нм), содержащий, помимо никеля, некоторое количество алюминия (до 15 масс.%) и насыщенный водородом (до 33 ат.%). Частицы порошка имеют большое количество пор, вследствие чего удельная поверхность составляет около 100 м²/г. Никель Ренея пиррофорен, т. е. самовоспламеняется на воздухе при комнатной температуре, поэтому его хранят под слоем воды, спирта либо бензина.

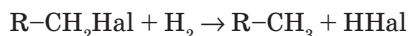
Важным свойством катализатора является возможность его многократного использования. Никель Ренея каталитически значительно менее активен, чем металлы платиновой группы, но значительно дешевле последних.

Довольно простой лабораторный способ его приготовления был впервые предложен американским инженером Мюрреем Ренеем в 1926 г. Мелко измельченный сплав никеля с алюминием (20–50% Ni; иногда в сплав добавляются незначительные количества цинка или хрома) обрабатывают горячим концентрированным раствором гидроксида натрия для удаления алюминия; остаток промывают водой в атмосфере водорода.

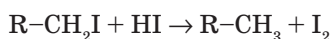
Лежащий в основе приготовления никеля Ренея принцип используется и для получения каталитически активных форм других металлов: кобальта, меди, железа и т. д.

3.3.2. Восстановление галогенпроизводных алканов

При каталитическом гидрировании алкилгалогенидов в присутствии палладия образуются алканы и галогеноводороды:



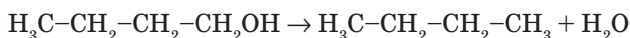
Восстановление алкилиодидов происходит при их нагревании с йодоводородной кислотой:



Для восстановления алкилгалогенидов можно также использовать другие реагенты: амальгаму натрия, гидриды металлов, натрий в спирте, цинк в соляной кислоте или цинк в спирте.

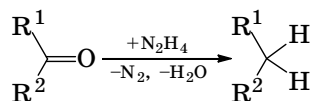
3.3.3. Восстановление спиртов

Восстановление спиртов приводит к образованию углеводородов, содержащих то же количество атомов углерода. Так, например, реакция восстановления *n*-бутанола (C₄H₉OH), проходящая в присутствии тетрагидridoалюмината лития (LiAlH₄), дает бутан, при этом выделяется вода:



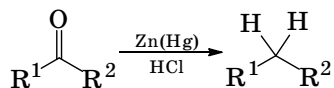
3.3.4. Восстановление карбонильных соединений

Реакция восстановления карбонильных соединений — альдегидов и кетонов (*реакция Кижнера — Вольфа*) — происходит по схеме:

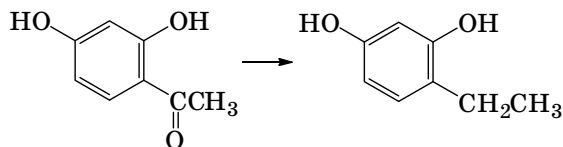


Реакцию проводят в избытке гидразина в высококипящем растворителе в щелочной среде — в присутствии КОН.

Восстановление альдегидов и кетонов можно проводить их кипячением с амальгамой цинка в присутствии хлороводородной кислоты (*реакция Клемменсена*):



Важной особенностью этой реакции является ее избирательность: при наличии в молекуле исходного карбонильного соединения одной или нескольких дополнительных функциональных групп (COOH, COOR, OR, OH и др.) последние остаются неизменными, например:



3.3.5. Реакция Дюма

Алканы могут быть получены реакцией декарбоксилирования (отщепления молекулы диоксида углерода CO₂) солей карбоновых кислот, протекающей при их сплавлении с твердыми щелочами:



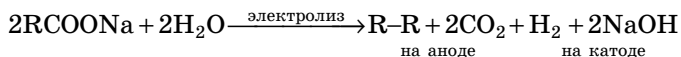
Так, при сплавлении ацетата натрия с гидроксидом натрия образуется метан:



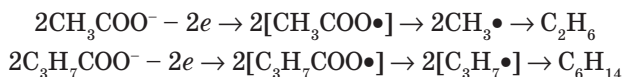
3.3.6. Синтез Кольбе

Этот метод получения алканов основан на электролизе солей карбоновых кислот. В процессе электролиза анион кислоты RCOO⁻ перемещается к аноду и окисляется (отдает электроны), превращаясь в неустойчивый радикал RCOO•, который быстро декарбоксилируется. Образуется радикал R•, который стабилизируется путем соединения с таким же радикалом, в результате образуется молекула углеводорода R-R. На катоде выделяется газообразный водород и щелочь.

Электролиз по Кольбе можно отобразить общей схемой:

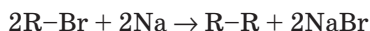


Например:



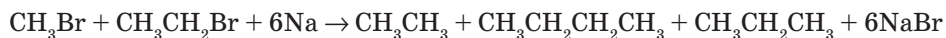
3.3.7. Реакция Вюрца

Реакция позволяет получать алканы из соединений с меньшим числом углеродных атомов и заключается в действии металлического натрия на алкилгалогениды (преимущественно бромиды и иодиды) в тетрагидрофуране при температуре -80°C :



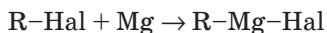
Реакция Вюрца удобна для синтеза симметричных алканов $\text{R}-\text{R}$. Если взять галогениды с разными алкильными радикалами (R и R'), то, как правило, образуются смеси всех возможных продуктов: $\text{R}-\text{R}$, $\text{R}'-\text{R}'$ и $\text{R}-\text{R}'$, что существенно усложняет синтез проблемой разделения реакционной смеси и увеличением расхода реагентов, затрачиваемых на образование ненужных продуктов.

Например, в реакции натрия со смесью метилбромида и этилбромида образуется смесь этана, пропана и *n*-бутана:



3.3.8. Гидролиз реактивов Гриньяра

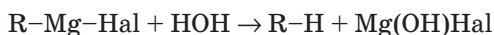
При прибавлении раствора алкилгалогенида в абсолютном диэтиловом эфире к металлическому магнию при перемешивании происходит бурная реакция: раствор мутнеет, начинает кипеть, а металлический магний постепенно растворяется:



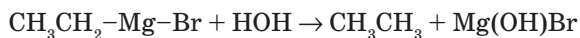
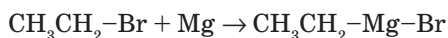
Полученный таким образом раствор алкилмагниий-галогенида $\text{R}-\text{Mg}-\text{Hal}$ называется *реактивом Гриньяра* по имени Виктора Гриньяра, который в 1912 г. получил за это открытие Нобелевскую премию.

Это один из наиболее богатых своими синтетическими возможностями реагентов, известный любому химику, занимающемуся органическим синтезом.

Гидролиз реактива Гриньяра дает алкан и галогенид гидроксомагния:



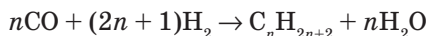
Например, гидролиз этилмагниий-бромида, полученного действием магния на этилбромид, приводит к образованию этана:



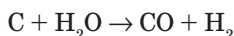
3.3.9. Синтез Фишера — Тропша

Каталитическое гидрирование оксида углерода (II) приводит к образованию смеси предельных и непредельных углеводородов. Состав продуктов определяется в первую очередь природой катализатора.

В качестве катализаторов используют различные переходные металлы — *d*-элементы, например железо, кобальт, никель, рутений. Наиболее перспективными катализаторами считаются катализаторы на основе кобальта, которые при давлении 1,30 атм и температуре 120–130 $^{\circ}\text{C}$ позволяют селективно получать линейные алканы:



Смесь монооксида углерода (угарного газа) и диводорода называется *синтез-газом* или сингазом. Для его получения сквозь слой раскаленного каменного угля продувают перегретый водяной пар:



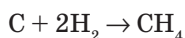
3.3.10. Газификация твердого топлива

Газификация — это процесс преобразования органической части твердого или жидкого топлива в горючие газы при высоких температурах (1000–2000°C) в присутствии окислителей (кислорода, воздуха, водяного пара, CO_2 или их смеси). Полученный газ называют генераторным по названию аппаратов, в которых проводится процесс, — газогенераторов.

Сырьем для процесса обычно служат каменный уголь, бурый уголь, горючие сланцы, торф, дрова, мазут, гудрон.

В ходе газификации твердых горючих ископаемых происходят процессы пиролиза, неполного горения, окисления.

Газификация угля проходит при высоких температуре и давлении в присутствии катализатора — металлического никеля. Этот процесс проводят в промышленных масштабах для получения метана:



3.4. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Как известно, физические свойства веществ зависят от их состава и строения. В ряду алканов $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ наблюдаются довольно четкие закономерности в изменении их физических свойств, а именно:

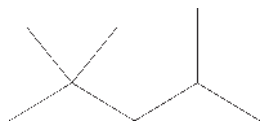
- температуры плавления и кипения увеличиваются с ростом молекулярной массы и длины главной углеродной цепи;
- при нормальных условиях неразветвленные алканы с CH_4 до C_4H_{10} — газы; с C_5H_{12} до $\text{C}_{13}\text{H}_{28}$ — жидкости; после $\text{C}_{14}\text{H}_{30}$ — твердые вещества;
- температуры плавления и кипения понижаются от менее разветвленных к более разветвленным. Так, например, при 20°C *n*-пентан — жидкость, а неопентан — газ.

Дополнительная группа CH_2 (гомологическая разность) вносит довольно постоянный вклад в величины температур кипения и плотности и несколько меньший вклад в значения температур плавления. Это позволяет прогнозировать свойства какого-либо углеводорода гомологического ряда алканов, зная соответствующие свойства его соседей по ряду.

В таблице 3.1 приведены важнейшие физические свойства некоторых алканов.

Газообразные алканы горят бесцветным или бледно-голубым пламенем с выделением большого количества тепла.

Узнайте больше. *Октановое число* — показатель, характеризующий детонационную стойкость топлива, т. е. его способность противостоять самовоспламенению при сжатии в двигателе внутреннего сгорания. Углеводородом, для которого октановое число принято за 100 единиц, является *изооктан* — 2,2,4-триметилпентан, который с большим трудом окисляется даже при высоких степенях сжатия. Напротив, *n*-гептан детонирует при сгорании в двигателе при очень низких степенях сжатия, его октановое число принято за ноль.



Впервые устойчивость бензинов к детонации была исследована в 1921 г. американским инженером Гарри Рикардо, который предложил первую шкалу детонационной стойкости бензинов.

Т а б л и ц а 3.1

Физические свойства алканов

<i>n</i>	Название	$T_{пл}$	$T_{кип}$	Плотность	Показатель преломления
1	Метан	-182,48	-164	0,466 (-452 324)	—
2	Этан	-183,3	-88,63	0,546	—
3	Пропан	-189,7	-42,1	0,5853 (-45)	—
4	Бутан	-138,35	-0,5	0,5788	1,3326
4a	Изобутан	-159,60	-11,73	0,5510	1,3508
5	Пентан	-130	36,1	0,626	1,3575
6	Гексан	-95	68,7	0,659	1,3749
7	Гептан	-91	98,4	0,684	1,3876
8	Октан	-57	125,7	0,703	1,3974
9	Нонан	-54	150,8	0,718	1,4054
10	Декан	-30	174,1	0,730	1,4119
11	Ундекан	-25,6	195,9	0,74	—
12	Додекан	-9,7	216,3	0,75	1,4216
13	Тридекан	-6,0	235,5	0,7568	—
14	Тетрадекан	5,5	253,6	0,762	—
15	Пентадекан	10	270,7	—	—
16	Гексадекан	18,1	287,1	0,7734	—
17	Гептадекан	22	302,6	—	—
18	Октадекан	28	317,4	0,776	—
19	Нонадекан	32	331,6	0,777	—
20	Эйкозан	36,4	345,1	0,778	—
21	Генэйкозан	40,4	215 (15 мм рт. ст.)	—	—
22	Докозан	44,4	224,5 (15 мм рт. ст.)	—	—
23	Трикозан	47,4	234 (15 мм рт. ст.)	—	—
24	Тетракозан	51,1	243 (15 мм рт. ст.)	—	—
25	Пентакозан	53,3	259 (15 мм рт. ст.)	—	—
26	Гексакозан	57	262 (15 мм рт. ст.)	—	—
27	Гептакозан	60	270 (15 мм рт. ст.)	—	—
28	Октакозан	61,1	280 (15 мм рт. ст.)	—	—
29	Нонакозан	64	286 (15 мм рт. ст.)	—	—
30	Триакоктан	66	304 (15 мм рт. ст.)	—	—
40	Тетракоктан	81,4	—	—	—
50	Пентакоктан	92,1	421	—	—
60	Гексакоктан	98,9	—	—	—
70	Гептакоктан	105,3	—	—	—
100	Гектан	115,2	—	—	—

3.5. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Алканы имеют низкую химическую активность. Их неслучайно называют парафиновыми углеводородами или парафинами (от *лат.* *parum affinis* — не обладающие достаточным сродством). С большинством химических реагентов они либо вообще не вступают в реакцию, либо реагируют чрезвычайно медленно. Такие сильные окислители, как перманганат калия, хромовая смесь, концентрированная серная кислота при комнатной температуре на алканы не действуют.

Низкую химическую активность предопределяет характер химической связи в молекулах углеводородов этого класса. К реакциям присоединения алканы в принципе не способны вследствие своей насыщенности.

Ковалентная связь между атомами С в алканах неполярна, между атомами С и Н — слабополярна, при этом связи плохо поляризуемы. Длина углерод-углеродной связи — 0,154 нм. Связи С–Н и С–С относительно прочны, их разрыв требует значительных энергетических затрат. Наиболее вероятен разрыв С–С-связей по гомолиτισкому механизму, т. е. с образованием свободных радикалов.

Именно по этой причине среди немногочисленных реакций, характеризующих химическое поведение алканов, преобладают реакции радикального замещения (S_R).

3.5.1. Реакции радикального замещения (S_R)

Галогенирование

Реакция галогенирования алканов протекает по радикальному механизму. Для инициирования реакции необходимо УФ-облучение или нагревание.

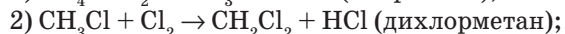
Хлорирование метана дает хлорметан, однако процесс не останавливается на этой стадии (если взяты эквимольные количества хлора и метана), а приводит к образованию всех возможных продуктов замещения, от хлорметана до тетрахлорметана. Хлорирование других алканов приводит к смеси продуктов замещения водорода у разных атомов углерода.

Скорость хлорирования первичных, вторичных и третичных атомов зависит от температуры, при низкой температуре скорость убывает в ряду: третичный, вторичный, первичный (это связано с различиями в стабильности соответствующих радикалов). При повышении температуры разница между скоростями уменьшается до тех пор, пока не становится одинаковой.

Кроме кинетического фактора, на распределение продуктов хлорирования оказывает влияние статистический фактор: вероятность атаки хлором третичного атома углерода в 3 раза меньше, чем первичного, и в 2 раза меньше, чем вторичного. Таким образом, хлорирование алканов является нестереоселективной реакцией, исключая случаи, когда возможен только один продукт монохлорирования.

Стоит отметить, что галогенирование происходит тем легче, чем длиннее углеродная цепь *n*-алкана. В этом же направлении уменьшается энергия ионизации молекулы вещества, т. е. алкан легче становится донором электрона.

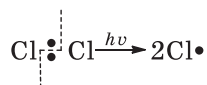
Галогенирование является одной из реакций радикального замещения. Галогенирование алканов проходит поэтапно — за один этап замещается не более одного атома водорода:



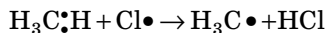
3) $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CHCl}_3 + \text{HCl}$ (трихлорметан);

4) $\text{CHCl}_3 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CCl}_4 + \text{HCl}$ (тетрахлорметан).

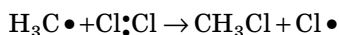
Данная реакция имеет сложный механизм и может быть представлена совокупностью следующих процессов. Под действием света в молекуле хлора происходит гомолитический разрыв связи с образованием двух свободных радикалов:



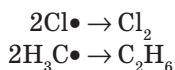
Свободные радикалы существуют лишь доли секунды — их реакционная способность чрезвычайно велика. Радикал $\cdot\text{Cl}$ атакует молекулу метана и генерирует метил-радикал:



Метил-радикал в свою очередь реагирует с новой молекулой хлора:



При этом образуется метилхлорид и новый радикал хлора, способный вновь атаковать молекулу метана. И так до бесконечности. Процессы такого типа называют *цепными реакциями*. Течение цепных реакций ограничивается процессами обрыва цепи: радикалы могут реагировать друг с другом, с примесями или материалом реакционного сосуда. При этом образование новых радикалов прекращается:



На солнечном свете реакция хлорирования метана молекулярным хлором происходит со взрывом.

Бромирование алканов отличается от хлорирования более высокой стереоселективностью из-за большей разницы в скоростях бромирования третичных, вторичных и первичных атомов углерода при низких температурах.

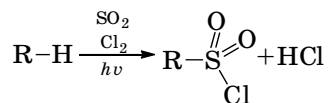
Йодирования алканов молекулярным йодом не происходит, получение йодидов прямым йодированием осуществить нельзя.

С фтором, как и с хлором, реакция может протекать со взрывом, в таких случаях галоген разбавляют азотом или подходящим растворителем.

Сульфохлорирование (реакция Рида)

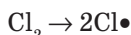
Реакция сульфохлорирования алканов происходит под действием SO_2 и Cl_2 при УФ-облучении.

В общем виде реакцию Рида можно отобразить схемой:

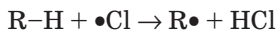


Механизм реакции в общем виде можно представить следующим образом.

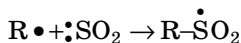
На первой стадии под действием УФ-облучения происходит инициирование цепного процесса, образуется радикал $\text{Cl} \cdot$:



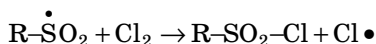
Стадия развития цепного процесса проходит следующие этапы. Хлор-радикал атакует молекулу алкана, при этом образуется хлороводород и алкил-радикал:



Алкильный радикал взаимодействует с диоксидом серы:

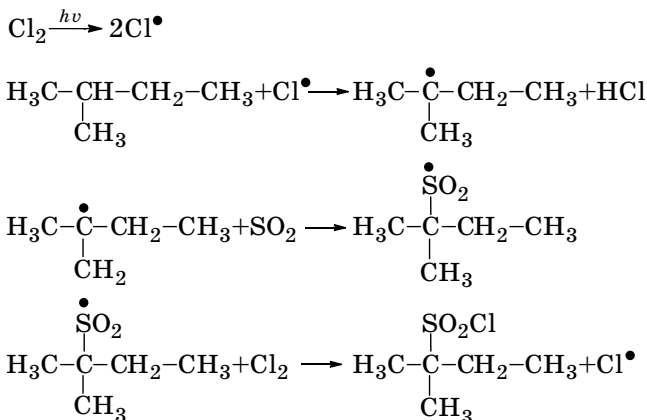


Образовавшийся сложный радикал стабилизируется захватом атома хлора с разрушением очередной молекулы последнего:



Атомы водорода, связанные со вторичными углеродными атомами, замещаются на сульфохлоридную группу легче, чем атомы водорода, связанные с первичными атомами углерода. В случае третичного атома углерода замещения вообще не происходит, видимо, по причине пространственных затруднений.

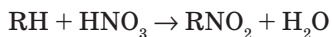
Например, в случае 2-метилбутана эти процессы происходят так:



Образовавшиеся сульфонилхлориды широко применяются в производстве поверхностно-активных веществ (ПАВ).

Нитрование (реакция Коновалова)

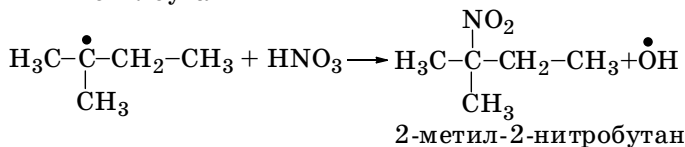
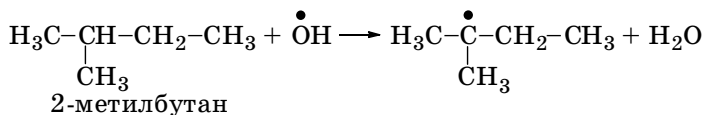
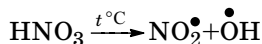
В 1889 г. ученик В.В. Марковникова М.И. Коновалов установил, что алканы реагируют с 10% -ным раствором азотной кислоты или диоксидом азота NO_2 в газовой фазе при температуре 140°C и небольшом давлении с образованием нитропроизводных:



При этом один из атомов водорода в молекуле алкана замещается на нитрогруппу NO_2 .

В случае алкана с разветвленной углеродной цепью с наибольшей легкостью замещается атом водорода, связанный с третичным атомом углерода, с меньшей легкостью — со вторичным атомом углерода, и труднее всего идет замещение атома водорода у первичного углеродного атома.

Нитрование алканов по Коновалову происходит по механизму радикального замещения (S_R):



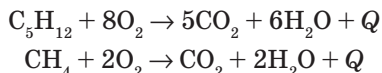
Процесс нитрования часто сопровождается окислительным расщеплением связей С-С. Например, нитрование этана приводит к образованию смеси нитроэтана и нитрометана:



3.5.2. Реакции окисления

Горение

Наиболее практически важным химическим свойством предельных углеводов, определяющим их использование в качестве топлива, является реакция горения. Горение алканов сопровождается характерным голубым пламенем. При температуре выше 300°C алканы воспламеняются и сгорают с образованием диоксида углерода и водяных паров, например:



В ходе таких экзотермических реакций выделяется огромное количество теплоты. Значение Q достигает 46 000–50 000 кДж/кг.

В общем виде реакцию горения алканов можно записать следующим образом:



При недостатке кислорода вместо углекислого газа получается угарный газ (CO) или уголь (в зависимости от концентрации кислорода).

Каталитическое окисление

Результатом каталитического окисления алканов являются спирты, альдегиды, карбоновые кислоты.

При мягком окислении метана кислородом при 200°C в присутствии катализатора могут образоваться:

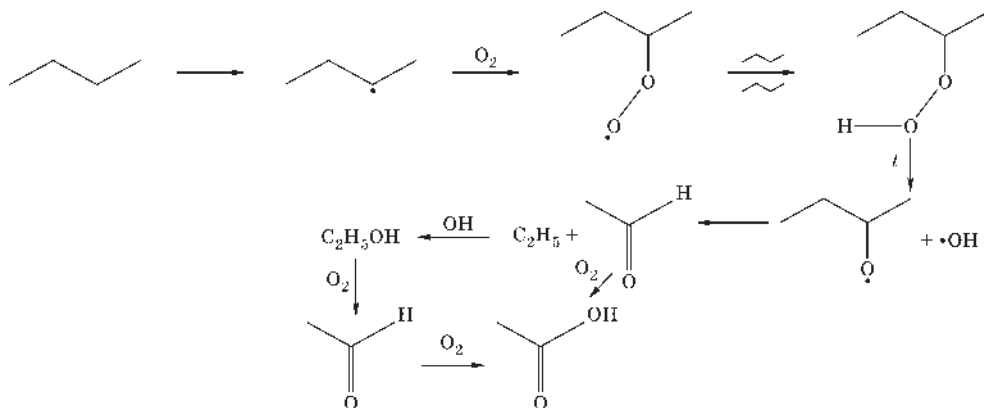
- метанол: $2\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CH}_3\text{OH}$;
- метаналь (формальдегид): $\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$;
- метановая (муравьиная) кислота: $2\text{CH}_4 + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{HCOOH} + 2\text{H}_2\text{O}$.

Окисление также может осуществляться кислородом воздуха. Процесс проводится в жидкой или газообразной фазе. В промышленности так получают высшие жирные спирты и соответствующие кислоты.

При окислении алканов диметилдиоксираном образуются спирты:



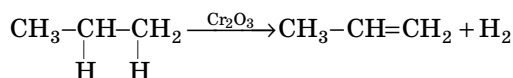
Механизм реакций получения кислот путем каталитического окисления и расщепления алканов показан ниже на примере получения из бутана метановой (уксусной) кислоты:



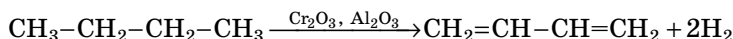
Дегидрирование

Продуктами дегидрирования алканов являются алкены. Условия протекания реакции: температура 400–600°C, катализаторы — Pt, Ni, Al₂O₃, Cr₂O₃.

Например, дегидрирование пропана при 500°C в присутствии оксида хрома (III) дает пропен:

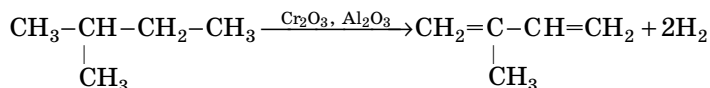


Аналогичным путем можно получать алкадиены. В этом случае синтез является двухстадийным: на первой стадии образуется алкен, который затем дегидрируется до алкадиена. Именно этим способом в промышленности получают ценнейший мономер бута-1,4-диен (дивинил) из легкодоступного бутана, содержащегося в газах нефтепереработки и в попутных газах:

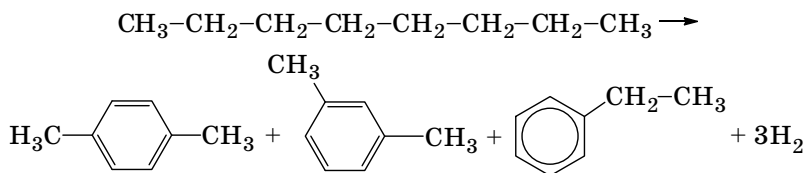


В этой реакции образуется побочный продукт — бута-1,2-диен (CH₂=C=CH-CH₃).

Каталитическим дегидрированием 2-метилбутана (изопентана) получают не менее важный промышленный мономер — изопрен:

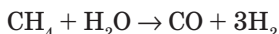


При наличии в углеродном скелете исходного алкана шести (гексан) и более атомов углерода дегидрирование приводит к бензолу и его производным. Например, *n*-октан дает смесь *p*- и *m*-ксилолов и этилбензол:



Конверсия метана

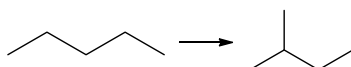
В присутствии никелевого катализатора протекает реакция



Продукт этой реакции (смесь CO и H_2) называется синтез-газом.

3.5.3. Изомеризация

Изомеризация алканов происходит в присутствии катализаторов, например AlCl_3 . Так, *n*-пентан (C_5H_{12}) в присутствии хлорида алюминия превращается в свой структурный изомер 2-метилбутан:

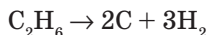


3.5.4. Термические превращения

Разложение

Реакции термического разложения происходят под действием высоких температур. При таких условиях происходит разрыв углерод-углеродной связи и образование свободных радикалов.

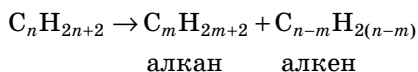
Примеры:



Крекинг

При нагревании выше 500°C алканы подвергаются пиролитическому разложению (крекингу) с образованием сложной смеси продуктов, состав и соотношение которых зависят от температуры и времени реакции. При крекинге происходит расщепление углерод-углеродных связей с образованием алкильных радикалов.

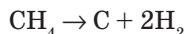
В общем случае при крекинге нефти получают смесь алканов и алкенов согласно схеме:



Например, для гептана:



Для метана (при 1000°C):



Частичный крекинг метана при 1500°C приводит к образованию этина (ацетилена):



В 1930–1950 гг. пиролиз высших алканов широко применялся в промышленности для получения смеси алканов и алкенов, содержащих от пяти до десяти атомов углерода. Он получил название *термический крекинг*. С помощью термического крекинга удавалось увеличить количество бензиновой фракции за счет расщепления алканов, содержащихся в керосиновой фракции ($\text{C}_{10}\text{--C}_{15}$) и фракции солярового масла ($\text{C}_{12}\text{--C}_{20}$). Однако октановое число бензина, полученного при термическом крекинге, не превышает 65, что не удовлетворяет требованиям условий эксплуатации современных двигателей внутреннего сгорания.

В настоящее время термический крекинг полностью вытеснен в промышленности *каталитическим крекингом*, который проводят в газовой фазе при более низких температурах (400–450°C) и низком давлении (10–15 атм) на алюмосиликатном катализаторе, который непрерывно регенерируется сжиганием образующегося на нем кокса в токе воздуха. Использование каталитического крекинга приводит к возрастанию содержания разветвленных алканов в реакционной смеси, что, в свою очередь, повышает октановое число получаемого бензина.

3.6. ПРИМЕНЕНИЕ

Алканы входят в состав бензина, керосина, солярового масла, мазута и используются в качестве топлива. Изоктан добавляют в бензины для повышения их антидетонационных свойств.

Смесь изомерных пентанов и гексанов называется петролевым эфиром и применяется в качестве растворителя.

Высшие алканы являются компонентами смазочных масел, вазелина и парафина. Сквалан ($\text{C}_{30}\text{H}_{62}$) — высококачественное смазочное масло, компонент фармацевтических и косметических препаратов, адсорбент в газожидкостной хроматографии.

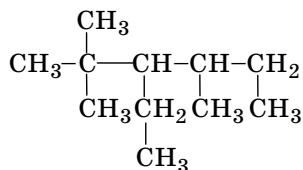
Смесь высших алканов — парафин — нетоксичен и широко применяется в пищевой промышленности для пропитки тары и упаковочных материалов (например, пакетов для молока), при производстве жевательных резинок.

Парафином пропитывают карандаши, верхнюю (вблизи головки) часть спичек для их лучшего горения. Разогретый парафин используют в лечебных целях (парафинолечение). Окисление парафина в контролируемых условиях в присутствии катализаторов (органические соли переходных металлов) приводит к получению кислородсодержащих продуктов, главным образом органических кислот.

Алканы служат сырьем для получения многих органических соединений, в том числе спиртов, альдегидов, кислот.

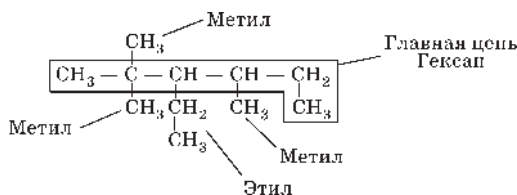
ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПИЧНЫХ ЗАДАНИЙ

1. Дайте название углеводороду по номенклатуре IUPAC:



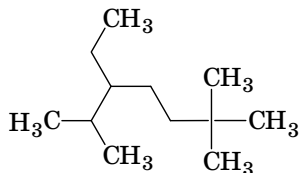
Действуем по ранее указанному плану:

- наиболее длинная цепь состоит из шести атомов углерода \Rightarrow *гекс*;
- все углерод-углеродные связи одинарные \Rightarrow *гексан*;
- у атома углерода номер 2 находятся два метильных радикала, у атома углерода номер 4 — один метильный радикал \Rightarrow *2,2,4-триметил*, у атома углерода номер 3 — этильный радикал \Rightarrow *3-этил*.

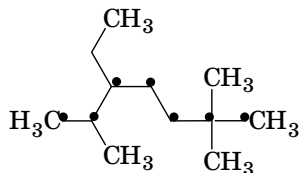


Отсюда название углеводорода — 2,2,4-триметил-3-этилгексан.

2. Дайте название углеводороду, структурная формула которого имеет вид:



Находим главную цепь:



Именно в этом случае мы получим наиболее длинную и наиболее разветвленную цепь с простыми по составу заместителями: CH_3 (метил) и CH_3CH_2 (этил).

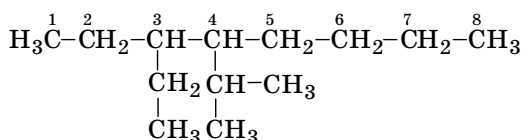
Главная цепь содержит семь атомов углерода. Поэтому корневым словом в названии будет *гепт*.

Так как все связи между атомами углерода одинарные, он является алканом, что требует добавления к корневому слову суффикса *-ан*. Получаем *гептан*.

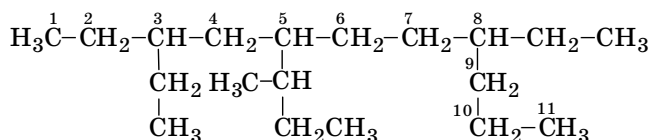
Теперь необходимо правильно пронумеровать главную цепь. В принципе нумерацию можно провести двояким образом: слева направо и справа налево. Для правильного выбора необходимо использовать требование обеспечить минимальные

Таким образом, правильное название — 2,2,6-триметил-5-этилгептан.

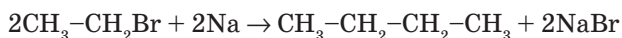
Корневое слово в названии — *октан*. Это говорит о том, что главная цепь построена из восьми атомов углерода, причем связи между углеродными атомами только простые, одинарные — это алкан. К третьему атому углерода в главной цепи необходимо присоединить радикал *этил* — CH_2CH_3 , а к четвертому — радикал *изопропил* — $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$. В итоге получается такая структурная формула:



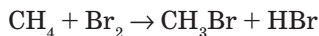
Вновь начинаем с корневого слова. *Ундекан* означает, что главная цепь построена из одиннадцати атомов углерода. При этом суффикс *-ан* указывает на принадлежность углеводорода к классу алканов — все углерод-углеродные связи одинарные. При атомах углерода номер 3 и 8 находятся два заместителя — этил-радикала $\text{CH}_3\text{CH}_2\cdot$. При атоме углерода номер 5 — заместитель вторичный бутил (втор-бутил) — $-\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)$. Исходя из этих рассуждений, структурная формула данного углеводорода имеет вид:



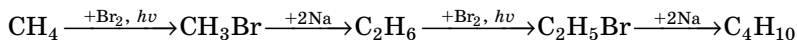
Подобные задачи рационально решать методом ретросинтеза, т.е. в обратном порядке: от конца цепочки превращений к началу. Бутан — симметричный углеводород и поэтому может быть получен по реакции Вюрца:


$$\text{CH}_3\text{-CH}_3 + \text{Br}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{Br} + \text{HBr}$$
$$2\text{CH}_3\text{Br} + 2\text{Na} \rightarrow \text{CH}_3\text{--CH}_3 + 2\text{NaBr}$$

Бромметан образуется при взаимодействии этана с бромом при освещении или нагревании:



Таким образом, схема превращения метана в бутан выглядит следующим образом:



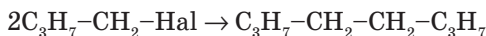
6. Каково строение углеводорода C_8H_{18} , если:

1) он может быть получен по методу Вюрца из первичного алкилгалогенида в качестве единственного продукта реакции;

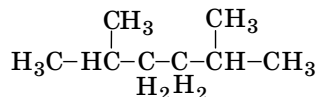
2) при нитровании его по Коновалову получается третичное нитросоединение?

Первичный алкилгалогенид — алкилгалогенид, в котором атом галогена связан с группой CH_2 : $\text{C}_3\text{H}_7\text{—CH}_2\text{—Hal}$. Структуру радикала C_3H_7 следует выяснить из данных условия задачи.

При действии металлического натрия (синтез Вюрца) образуется алкан:



Теперь попробуем выяснить структуру радикала C_3H_7 . В результате реакции нитрования должно образоваться третичное нитросоединение. Это говорит о том, что радикал C_3H_7 имеет разветвленную структуру и содержит вторичный атом углерода, т. е. искомым углеводород должен иметь структуру:



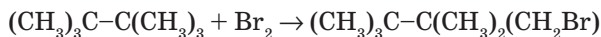
Это 2,5-диметилгексан.

7. Углеводород с брутто-формулой C_8H_{18} был получен электролизом натриевой соли 2,2-диметилпропановой (триметилуксусной) кислоты $(\text{CH}_3)_3\text{CCOONa}$. При его бромировании образуется только одно первичное монобромпроизводное. Какое строение имеет углеводород? Напишите все реакции.

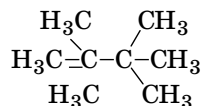
Электролизом натриевой соли 2,2-диметилпропановой (триметилуксусной) кислоты $(\text{CH}_3)_3\text{CCOONa}$ может быть получен углеводород $(\text{CH}_3)_3\text{C—C}(\text{CH}_3)_3$ согласно схеме:



При бромировании такого высокосимметричного алкана действительно образуется только одно первичное монопроизводное, так как замещение любого атома водорода на атом брома даст один и тот же продукт:



Итак, ответ на вопрос задачи:

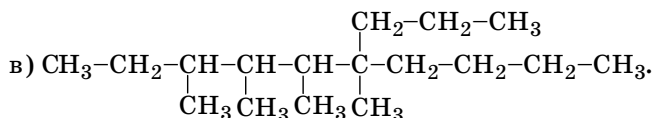
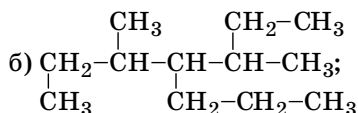
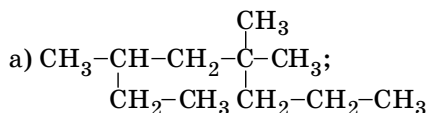


Это 2,2,3,3-тетраметилбутан.

ПОПРОБУЙТЕ РЕШИТЬ САМОСТОЯТЕЛЬНО

1. Составьте структурные формулы 3-метил-4-этилгептана; 4-изопропил-4-трет-бутилдекана.

2. Дайте систематические названия алканам:



3. Составьте структурные формулы изомеров *n*-гептана. Дайте каждому из них систематическое название.

ПРОВЕРЬТЕ РЕЗУЛЬТАТИВНОСТЬ СВОЕЙ РАБОТЫ*

1. Гомологический ряд алканов отображается общей формулой:

- 1) C_nH_{2n} ;
- 2) $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$;
- 3) $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$;
- 4) $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$.

2. Представителями гомологического ряда алканов являются:

- 1) C_2H_2 и C_2H_4 ;
- 2) C_6H_6 и C_7H_8 ;
- 3) C_5H_{12} и C_8H_{18} ;
- 4) C_3H_6 и C_4H_8 .

3. Атомы углерода, находящиеся **только** в sp^3 -гибридном состоянии, входят в состав:

- 1) $\text{CH}_3-\text{CH}\equiv\text{CH}-\text{CH}_3$;
- 2) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$;
- 3) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$;
- 4) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{O}$.

4. К классу алканов относится:

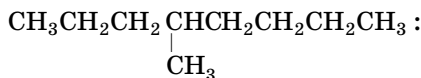
- 1) пентан-2-он;
- 2) *n*-пентан;
- 3) пентан-2-ол;
- 4) пент-2-ин.

* Правильные ответы см. в Приложении 1.

5. К классу алканов относится:

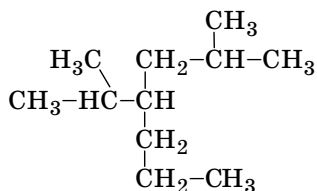
- 1) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$;
- 2) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$;
- 3) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$;
- 4) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.

6. Название углеводорода



- 1) 5-метилоктан;
- 2) 2-*n*-пропилгексан;
- 3) 4-метилоктан;
- 4) 4-*n*-бутилпентан.

7. Название углеводорода



- 1) 2,5-диметил-3-*n*-пропилгексан;
- 2) 6-метил-4-изопропилгептан;
- 3) 2-метил-4-изопропилгептан;
- 4) 2-метил-5-этил-6-*n*-пропилгептан.

8. Структурным изомером *n*-октана является:

- 1) 2,3,4-триметилпентан;
- 2) 2,3,4-триметилгексан;
- 3) 2,2,3,4-тетраметилпентан;
- 4) 2,3,4-триметилгептан.

9. Какой углеводород **не** является структурным изомером *n*-гептана?

- 1) 2-метилгексан;
- 2) 2,3-диметилпентан;
- 3) циклогептан;
- 4) 3-этилпентан.

10. В ряду нормальных алканов наиболее высокую температуру кипения имеет:

- 1) *n*-гептан;
- 2) *n*-октан;
- 3) *n*-пентан;
- 4) *n*-нонан.

11. С помощью реакции Вюрца можно получить алканы из:

- 1) алкенов;
- 2) алкинов;

3) галогеналканов;

4) спиртов.

12. Для получения 2,5-диметилгексана реакцией Вюрца в качестве единственного продукта нужно взять галогеналкан (-ы):

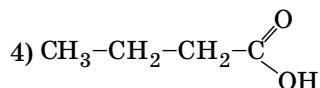
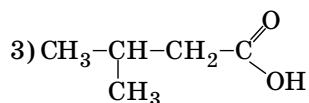
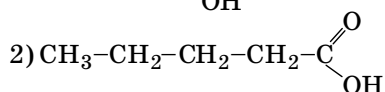
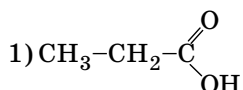
1) 2-бром-2-метилпропан;

2) 1-бром-2-метилпропан;

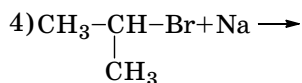
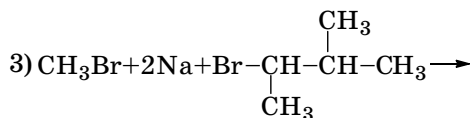
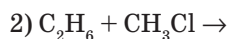
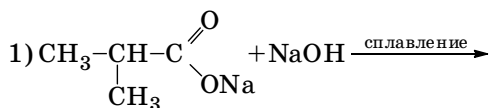
3) 2-бромпропан и 1-бром-3-метилбутан;

4) бромэтан и 1-бромбутан.

13. Бутан может быть получен электролизом водного раствора калиевой соли карбоновой кислоты:



14. 2,3-диметилбутан может быть получен в качестве основного органического продукта реакцией:



15. Наиболее характерными для алканов являются реакции:

1) присоединения;

2) замещения;

3) полимеризации;

4) разложения.

16. Хлорирование алканов происходит по механизму:

1) электрофильного присоединения;

- 2) радикального присоединения;
- 3) радикального замещения;
- 4) нуклеофильного замещения.

17. Гексан взаимодействует с:

- 1) хлороводородом;
- 2) металлическим натрием;
- 3) бромной водой;
- 4) азотной кислотой при нагревании и повышенном давлении.

18. Продуктом реакции $C_2H_5Br + Na \rightarrow$ является:

- 1) C_2H_6 ;
- 2) C_4H_{10} ;
- 3) C_3H_8 ;
- 4) C_4H_8 .

19. Нитроэтан может быть получен реакцией Коновалова из:

- 1) бромэтана;
- 2) бромэтилена;
- 3) этанола;
- 4) этана.

20. Алканы могут вступать во взаимодействие с реагентами:

- 1) $KMnO_4$;
- 2) $NaOH$;
- 3) HNO_3 ;
- 4) HBr .

21. Наиболее вероятным продуктом монобромирования 2,2,3-триметилбутана является:

- 1) 2-бром-2,3,3-триметилбутан;
- 2) 1-бром-2,2,3-триметилбутан;
- 3) 1-бром-2,3,3-триметилбутан;
- 4) 2-бром-2,2,3-триметилбутан.

22. Углеводород C_8H_{18} , который может быть получен реакцией Вюрца из первичного галогеналкана в качестве единственного продукта, а при мононитровании образует третичное нитросоединение, называется:

- 1) *n*-октан;
- 2) 2,5-диметилгексан;
- 3) 3,4-диметилгексан;
- 4) 2,2,3,3-тетраметилбутан.

23. Углеводород C_8H_{18} , который может быть получен электролизом натриевой соли 2,2-диметилпропановой кислоты $(CH_3)_3CCOONa$, а при его бромировании образуется только одно первичное монобромпроизводное, называется:

- 1) 3,4-диметилгексан;
- 2) 2,5-диметилгексан;
- 3) 2,2,3,3-тетраметилбутан;
- 4) 2,3,3-триметилпентан.

24. Укажите соответствие между реагентами и продуктами их реакции с бром-этаном:

- | | |
|------------------|------------------------|
| 1) KOH/спирт; | а) $C_2H_5NH_2$; |
| 2) KOH/ H_2O ; | б) $C_2H_5NO_2$; |
| 3) Na (мет.); | в) C_4H_{10} ; |
| 4) CH_3ONa ; | г) CH_3CH_2CN ; |
| 5) NH_3 ; | д) $CH_3CH_2OCH_3$; |
| 6) $NaNO_2$; | е) CH_3CH_2OH ; |
| 7) CH_3COONa ; | ж) $CH_3COOCH_2CH_3$; |
| 8) $NaCN$; | з) $H_2C=CH_2$. |

ЦИКЛОАЛКАНЫ

Краткие теоретические положения. *Циклоалканы* — полиметиленовые углеводороды, нафтены, цикланы, циклопарафины, алициклы — циклические насыщенные углеводороды.

Тип гибридизации атомов углерода: sp^3 .

Характер химических связей: одинарные (σ) ковалентные, малополярные, плохо поляризуемые.

Названия циклоалканов образуются при добавлении префикса цикло- к названию соответствующего алкана.

Общая формула гомологического ряда: C_nH_{2n} .

Простейший представитель класса — циклопропан (C_3H_6).

Изомерия: изомерия углеродного скелета, пространственная, межклассовая изомерия с алкенами.

Низкая химическая активность: для циклов с $n > 4$ — близкая к активности алканов — следствие природы химических связей между атомами углерода.

Наиболее характерные химические реакции: циклопропан и циклобутан — реакции присоединения (сходство с алкенами); циклопентан и циклогексан — реакции радикального замещения (сходство с алканами).

Циклоалканы — полиметиленовые углеводороды, нафтены, цикланы, циклопарафины, алициклы, карбоциклические соединения — насыщенные углеводороды, в молекулах которых углеродный скелет замкнут в цикл. Моноциклические углеводороды образуют *гомологический ряд* с общей формулой C_nH_{2n} .

Узнайте больше. Циклопарафины — нафтены — наряду с ароматическими углеводородами являются наиболее распространенными молекулярными структурами, присутствующими в нефти. Впервые были открыты в бакинской нефти В. В. Марковниковым.

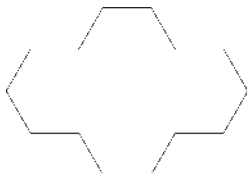
Нефть усредненного состава почти на 50% состоит из нафтенных, причем их содержание возрастает в более тяжелых фракциях и уменьшается в более легких. К наиболее распространенным нафтенам, входящим в состав нефтей, относятся метилциклопентан и метилциклогексан.

Как и в случае алканов, из общей формулы легко получить *брутто-формулу* любого члена ряда. Так, при $n = 3$ мы получаем $2n = 6$ — циклопропан C_3H_6 . Если $n = 4$ — $2n = 8$ (циклобутан C_4H_8). При $n = 5$ — $2n = 10$ (циклопентан C_5H_{10}) и т. д.

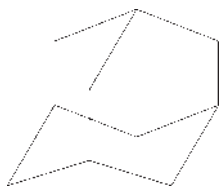
Классификация циклоалканов подразумевает их деление на:

- малые циклы (C_3 – C_4);
- обычные циклы (C_5 – C_7);
- средние циклы (C_8 – C_{12});
- большие циклы (C_{13} и более);
- бициклы (два цикла в молекуле);
- трициклы (три цикла в молекуле);
- спираны (от *лат. spirā* — изгиб) (циклы имеют один общий атом углерода).

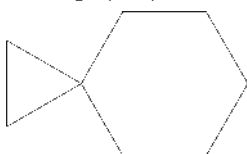
Примером циклоалкана с большим циклом может служить циклотетрадекан:



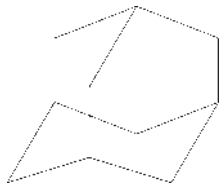
Представителем трициклической структуры является адамантан — трицикло[3.3.1.1^{3,7}]декан:



Примером спиранов является спиро(2,5)октан:



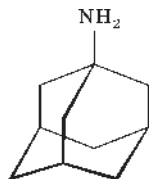
Узнайте больше. Адамантан ($C_{10}H_{16}$) — трициклический мостиковый углеводород, молекула которого построена из трех циклогексановых фрагментов, находящихся в конформации «кресло». Название углеводорода происходит от греческого названия алмаза — *ἀδάμας* — «несокрушимый». Адамантан имеет жесткую алмазоподобную структуру, которая, несмотря на жесткость, совершенно лишена напряжения.



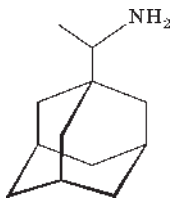
Как индивидуальное химическое соединение был выделен из нефти чешскими химиками С. Ландой и В. Махачеком в 1933 г. Первый успешный синтез адамантана удалось осуществить швейцарскому химику В. Прелогу в 1941 г., однако выход продукта трудоемкого пятистадийного синтеза не превышал 1%. В 1957 г. Шлейеру и Дональдсону удалось разработать эффективный метод получения больших количеств адамантана, что сделало его весьма доступным химическим соединением и позволило подробно изучить его свойства.

Производные адамантана нашли практическое применение в качестве лекарственных препаратов, обладающих различной биологической активностью.

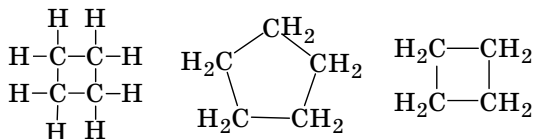
Например, амантадин — аминопроизводное адамантана — противовирусный и одновременно антипаркинсонический препарат.



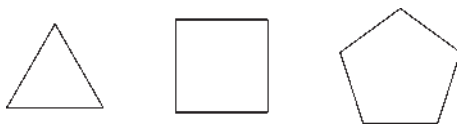
Противовирусный препарат ремантадин эффективен в отношении различных штаммов гриппа А, герпеса и клещевого энцефалита.



Структурные формулы циклоалканов можно изображать в полной и сокращенной формах. В полной структурной формуле показывают все символы химических элементов (углерода и водорода) и изображают все ковалентные связи между атомами с помощью валентных штрихов, например:



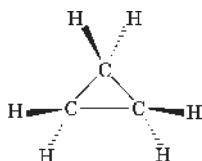
В сокращенной форме указывают только форму углеродного скелета, при этом число водородных атомов подразумевается исходя из четырехвалентности углерода, например:



Атомы углерода в молекулах циклоалканов находятся в состоянии sp^3 -гибридизации. Однако величины углов между гибридными орбиталями в циклобутане и, особенно, в циклопропане не равны $109^{\circ}28'$, что создает в молекулах напряжение, поэтому малые циклы очень реакционноспособны.



Так, циклопропан имеет плоское строение, поэтому атомы водорода у соседних атомов углерода располагаются над и под плоскостью цикла в энергетически невыгодном («заслоненном») положении:

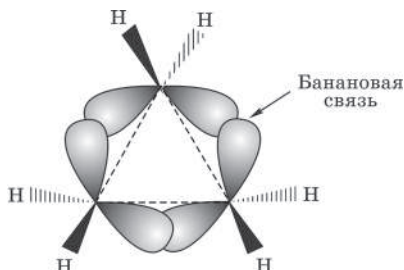


Это одна из причин «напряженности» цикла и его относительной неустойчивости.

Исходя из того, что трехчленный цикл является плоским равносторонним треугольником, валентные углы между атомами углерода должны быть равными 60° , т. е. резко отличающимися от величины нормального валентного угла $109^\circ 28'$ для классического случая sp^3 -гибридизации.

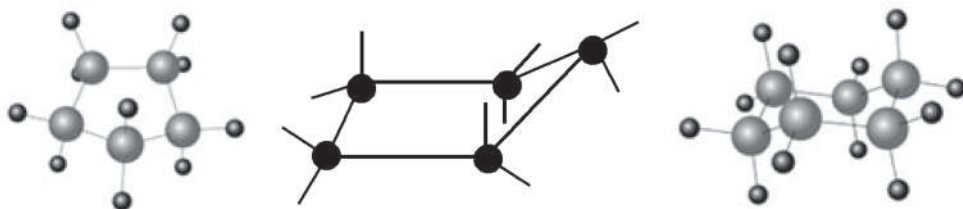


Установлено, что образование σ -связей между атомами углерода происходит путем перекрывания sp^3 -гибридных орбиталей за пределами прямой, соединяющей ядра атомов. Такое перекрывание не является осевым, характерным для образования σ -связей, а несколько приближается к боковому перекрыванию, характерному для образования π -связей. Образовавшиеся σ -связи с расположением максимальной электронной плотности вне прямой линии, соединяющей ядра связываемых атомов, называют банановыми. При этом направления линий, соединяющих атомы, и осей максимальной электронной плотности не совпадают:



По своим характеристикам банановые связи близки к π -связям. Относительная легкость разрыва таких связей объясняет способность циклопропана вступать в реакции присоединения (с разрывом цикла).

Напротив, обычные циклы довольно устойчивы и не склонны к разрыву углерод-углеродных связей. Молекулы этих циклоалканов не являются плоскими, например для циклопентана и циклогексана:



Узнайте больше. Циклопропан — бесцветный горючий газ с характерным «эфирным» запахом. Малорастворим в воде, хорошо растворим в спирте, хлороформе, петролейном эфире. Огне- и взрывоопасен. Легко самовоспламеняется. С воздухом, кислородом и оксидом азота (I) образует взрывоопасные смеси.



Обладает высокой биологической активностью — оказывает сильное общеобезболивающее действие. В организме человека циклопропан не подвергается метаболизму и выделяется в неизменном виде почти полностью через 10 мин после прекращения ингаляции. Ранее использовался в медицине в качестве анестезирующего средства. Однако вследствие высоких огне- и взрывоопасности вытеснен из широкой медицинской практики более совершенными средствами наркоза.

4.1. НОМЕНКЛАТУРА

Названия незамещенных циклоалканов строятся из названий соответствующих алканов с добавлением префикса *цикло-*, например циклопропан, циклобутан, циклооктан, циклододекан и т. п.

Замещенные циклоалканы называют, указывая положение заместителей в цикле, их число и название, например 1,3-диметилциклогексан, 1,2,3,4,5,6-гексахлорциклогексан. При этом нумерация атомов цикла проводится таким образом, чтобы локанты были минимальными. В случае полициклических соединений используют префиксы *бицикло-*, *трицикло-* и т. п.

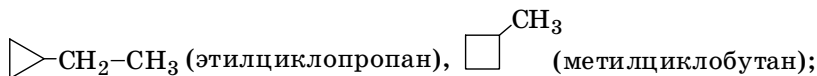
Циклоалкильные заместители называют, заменяя окончание *-ан* на *-ил*, как это делается для алкильных групп: циклопропан — циклопропил, циклобутан — циклобутил, циклопентан — цикlopентил и т. д. В том случае, если боковая цепь превышает размеры цикла по числу атомов углерода, за основу берется название цепи, например 1-циклопропилпентан.

4.2. ИЗОМЕРИЯ

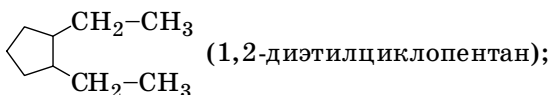
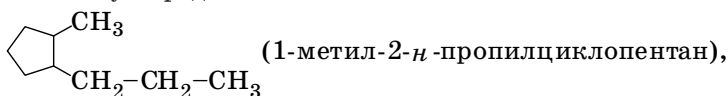
Для циклоалканов характерны следующие виды изомерии: изомерия углеродного скелета, пространственная, межклассовая изомерия с алкенами.

Для циклопарафинов, начиная с C_4H_8 , характерны некоторые виды структурной изомерии, связанные:

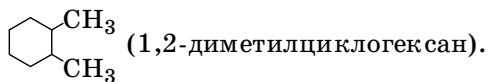
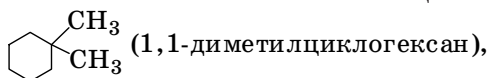
- с числом углеродных атомов в кольце, например



- с числом углеродных атомов в заместителях:



- с положением заместителя в кольце:

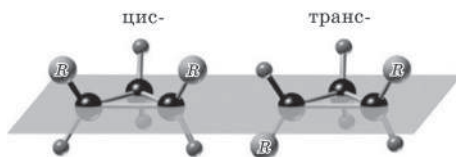


Для циклоалканов характерна также межклассовая изомерия с алкенами.

При наличии двух заместителей в кольце у разных углеродных атомов возможна геометрическая *цис-транс*-изомерия и оптическая изомерия. *Оптическая изомерия* проявляется в том случае, если молекула не имеет плоскости симметрии.

Цис-транс-изомерия возможна при наличии двух заместителей в циклических соединениях. Метильные группы в приведенных примерах могут располагаться по одну сторону плоскости кольца (такой изомер называется *цис*-изомером) и по разные стороны (такой изомер называется *транс*-изомером). Естественно, что при наложении друг на друга моделей *цис*- и *транс*-изомеров они не совмещаются. Взаимные изомеризации требуют разрыва цикла с последующим его замыканием или разрыва связи заместителя с углеродным атомом цикла и образованием новой связи с другой стороны цикла.

Следует отметить, что в циклических соединениях возможно возникновение не только *цис-транс*-, но и зеркальной изомерии. При наложении модели молекулы *цис*-изомера с одинаковыми заместителями и ее зеркального отражения они совмещаются, в то время как таковое невозможно для *цис*-изомера с различными заместителями. Для *транс*-изомеров совмещение модели молекулы и ее зеркального отражения невозможно как при одинаковых, так и различающихся заместителях. Молекулы дизамещенных циклопропанов имеют плоское строение, поэтому заместители у соседних атомов углерода могут располагаться над и под плоскостью цикла, что соответствует *цис*- и *транс*-изомерам:



Молекула циклогексана не является плоским многоугольником и существует в виде множества конформаций. Среди неплоских конформаций наиболее энергетически выгодной является конформация кресла (рис. 4.1а), так как в ней все валентные углы между атомами углерода равны $109,5^\circ$, а атомы водорода у соседних атомов углерода находятся относительно друг друга в заторможенном положении.

Другое возможное для циклогексана расположение атомов соответствует конформации ванны (рис. 4.1б), хотя оно менее устойчиво, чем конформация кресла. Следует отметить, что и в конформации кресла, и в конформации ванны связи вокруг каждого атома углерода имеют тетраэдрическое расположение. Отсюда — несравнимо большая устойчивость обычных циклов по сравнению с малыми циклами, а также их возможность вступать в реакции замещения, но не присоединения.

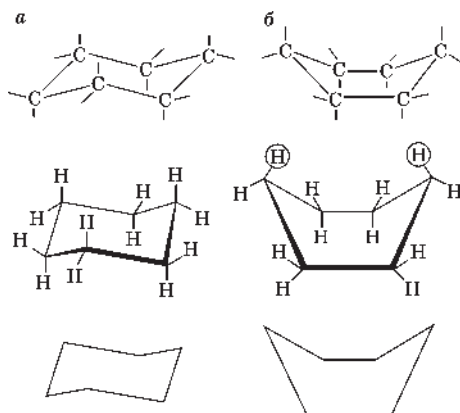


Рис. 4.1
Конформации шестичленного цикла:
а — кресло; б — ванна.

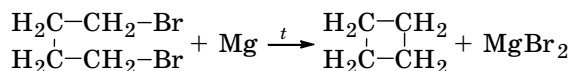
1,2-, 1,3- и 1,4-дизамещенные соединения существуют в виде *цис*- и *транс*-изомеров. В случае 1,2- и 1,4-производных, как правило, более устойчива *транс*-конфигурация, а для 1,3-производных более стабильной является *цис*-конфигурация.

4.3. ПОЛУЧЕНИЕ

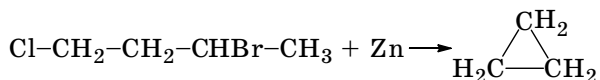
Основным природным источником циклоалканов является нефть. Синтетические методы перечислены ниже.

4.3.1. Дегалогенирование дигалогеналканов (синтез Густавсона)

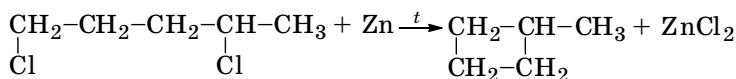
Основной способ получения циклоалканов — реакция отщепления двух атомов галогена от дигалогеналканов (атомы галогенов не должны находиться у соседних атомов углерода в цепи!) в присутствии магния или цинка. Так, из 1,4-дибромбутана получают циклобутан:



Реакция цинка с 1-хлор-3-бромпропаном приводит к циклопропану:

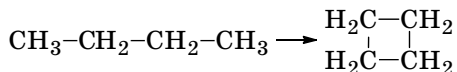


Аналогичная реакция 1,4-дихлорпентана с цинком приводит к образованию метилциклобутана:



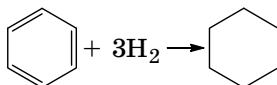
4.3.2. Дегидроциклизация алканов

При нагревании алканов в присутствии катализатора происходит отщепление молекулы водорода (*дегидро-*) с одновременным замыканием остатка в цикл (*-циклизация*), например:



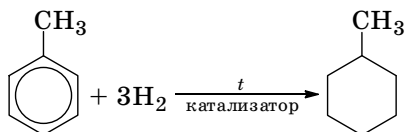
4.3.3. Гидрирование ароматических углеводородов

При каталитическом гидрировании ароматических углеводородов образуются циклогексан или его производные. Гидрирование бензола дает циклогексан:



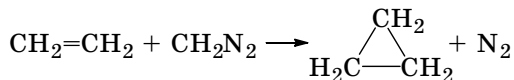
Реакция протекает в жидкой фазе при $t = 150\text{--}250^\circ\text{C}$ и $P = 1\text{--}2,5$ МПа в присутствии никеля в качестве катализатора (выход циклогексана около 99%).

Производные бензола могут быть трансформированы в соответствующие производные циклогексана, например из толуола можно получить метилциклогексан:



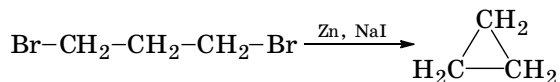
4.3.4. Реакция алкенов с диазометаном

Эта реакция позволяет синтезировать циклопропан и его производные:



4.3.5. Внутримолекулярная реакция Вюрца

Циклопропан и циклобутан можно получить с помощью внутримолекулярной реакции Вюрца из дигалогеналканов при нагревании с металлами (Na, Mg, Zn). Так, 1,3-дибромпропан превращается в циклопропан действием цинка в присутствии йодида натрия в качестве активатора:



4.4. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Температуры кипения и плавления циклоалканов несколько выше, чем у соответствующих алканов. При обычных условиях первые два члена ряда ($\text{C}_3\text{--C}_4$) — газы, ($\text{C}_5\text{--C}_{16}$) — жидкости, начиная с C_{17} — твердые вещества.

Циклоалканы в воде практически не растворяются. При увеличении числа атомов углерода возрастает молярная масса, следовательно, увеличивается температура

плавления. Температуры плавления и кипения некоторых циклоалканов приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1

Физические свойства циклоалканов

Циклоалкан	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С
Циклопропан C ₃ H ₆	-127,5	-32,7
Циклобутан C ₄ H ₈	-50	12
Циклопентан C ₅ H ₁₀	-93,9	49,3
Циклогексан C ₆ H ₁₂	6,5	80
Циклогептан C ₇ H ₁₄	-12	118,5
Циклооктан C ₈ H ₁₆	14,3	63 при 45 мм рт. ст.
Циклононан C ₉ H ₁₈	9,7	69 при 14 мм рт. ст.
Циклодекан C ₁₀ H ₂₀	10,8	201
Циклоундекан C ₁₁ H ₂₂	-7,2	91 при 12 мм рт. ст.
Циклододекан C ₁₂ H ₂₄	61,6	243
Циклотридекан C ₁₃ H ₂₆	23,5	128 при 20 мм рт. ст.
Циклотетрадекан C ₁₄ H ₂₈	54	131 при 11 мм рт. ст.
Циклопентадекан C ₁₅ H ₃₀	62,1	147 при 12 мм рт. ст.

4.5. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

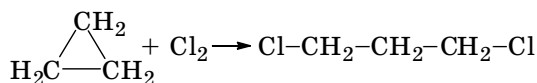
Углеводороды, структура которых образована только σ-связями, отличаются химической инертностью. Однако по химическим свойствам малые и обычные циклы существенно различаются между собой. Выше говорилось о неустойчивости малых циклов и их способности разрываться и вступать в реакции присоединения. Причины этого кроются в характере химических связей, наличии напряжений в молекуле. Циклопропан и циклобутан склонны к реакциям присоединения, т.е. сходны в этом отношении с алкенами. Циклопентан и циклогексан по своему химическому поведению близки к алканам, для них наиболее характерны реакции радикального замещения.

4.5.1. Реакции присоединения

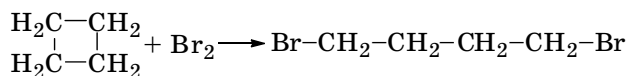
Галогенирование

Циклопропан и циклобутан способны присоединять галогены. Процесс сопровождается раскрытием цикла. Необходимо отметить, что реакция идет труднее, чем с соответствующими алкенами: пропеном или бутеном.

Реакция циклопропана с хлором приводит к 1,3-дихлорпропану:

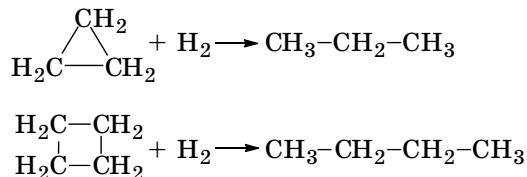


При действии диброма на циклобутан происходит раскрытие цикла с образованием 1,4-дибромбутана:



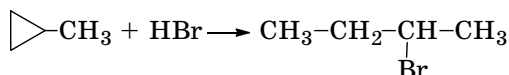
Гидрирование

Циклопропан, циклобутан и даже циклопентан способны присоединять водород. При этом образуются соответствующие нормальные алканы. Гидрирование происходит в присутствии никелевого катализатора при нагревании. Так, гидрирование циклопропана до *n*-пропана происходит при 120°C, а циклобутан гидрируется до *n*-бутана лишь при температуре 200°C:



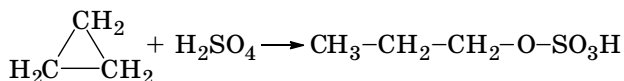
Гидрогалогенирование

В реакцию присоединения с галогеноводородами вступают только малые циклы. Присоединение к гомологам циклопропана происходит по правилу Марковникова:



Сульфирование

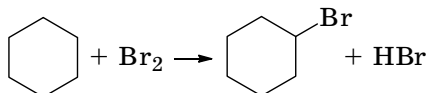
Реакция циклопропана с серной кислотой приводит к образованию *n*-пропилсульфата:



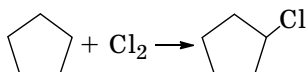
4.5.2. Реакции радикального замещения

Галогенирование

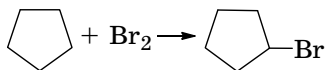
Обычные циклы (C_5 и выше), подобно алканам, вступают в реакцию с галогенами, происходящую по механизму радикального замещения, например бромирование циклогексана дает бромциклогексан:



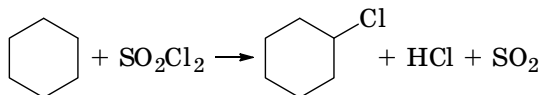
Хлорирование циклопентана приводит к образованию хлорциклопентана:



Бромирование циклопентана также происходит с сохранением циклической структуры и приводит к образованию бромциклопентана:

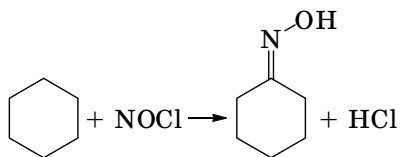


Хлорциклогексан можно получить действием SO_2Cl_2 на циклогексан:



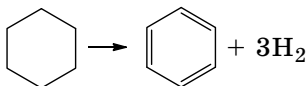
Реакция с нитрозилхлоридом

Данная реакция приводит к классу соединений, называемых оксимами кетон. Так, взаимодействие нитрозилхлорида с циклогексаном приводит к оксиму циклогексанона:



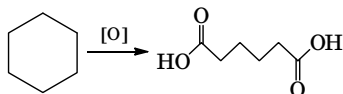
Дегидрирование

Дегидрирование циклогексана в присутствии никелевого катализатора при нагревании приводит к образованию бензола:



4.5.3. Реакции окисления

Несмотря на устойчивость циклопарафинов к окислителям в обычных условиях, при нагревании сильные окислители превращают их в двухосновные карбоновые кислоты с тем же числом углеродных атомов. Так, при действии сильных окислителей (например, 50% -ной азотной кислоты) на циклогексан в присутствии катализатора образуется гександиовая (адипиновая) кислота:



4.6. ПРИМЕНЕНИЕ

Циклопропан используется в анестезии.

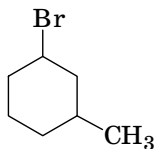
Производное циклобутана, октафторциклобутан (C_4F_8), относится к фреонам — хладагентам, используемым в холодильниках, холодильных машинах, кондиционерах.

Циклопентан применяется в качестве хладагента в холодильном оборудовании.

Наибольшее практическое значение имеет циклогексан, который используют в производстве синтетических волокон для синтеза капролактама, адипиновой кислоты и ряда других соединений. Используется в лакокрасочной и фармацевтической промышленности в качестве растворителя и экстрагента.

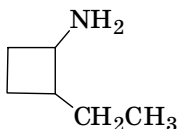
ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПИЧНЫХ ЗАДАНИЙ

1. Дайте систематическое название циклоалкану:



Насыщенный шестичленный цикл → циклогексан. Два заместителя в цикле: бром и метил. Присваиваем локант 1 бром (первому по алфавиту), тогда положение метильной группы — 3. В итоге — 1-бром-3-метилциклогексан.

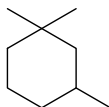
2. Дайте систематическое название циклоалкану:



Насыщенный четырехчленный цикл → циклобутан. Нумерацию атомов кольца начинаем от аминогруппы (алфавитный порядок!): аминогруппа у первого атома углерода, этил — у второго. Итоговое название: 1-амино-2-этилциклобутан.

3. Постройте структурную формулу 1,1,3-триметилциклогексана.

Очевидно, речь идет о шестичленном цикле (*циклогекс-*), в котором все атомы углерода связаны друг с другом простыми одинарными связями *-ан*. В положении 1, 1 и 3 находятся три метильные группы. Итоговая структура:



ПОПРОБУЙТЕ РЕШИТЬ САМОСТОЯТЕЛЬНО

1. Составьте структурную формулу 1,2-диметилциклопентана.

2. Составьте структурные формулы изомеров C_5H_{10} . Дайте каждому из них систематическое название.

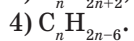
ПРОВЕРЬТЕ РЕЗУЛЬТАТИВНОСТЬ СВОЕЙ РАБОТЫ*

1. Гомологический ряд алканов отображается общей формулой:

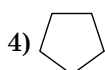
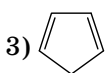
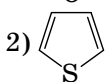
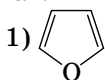
1) $C_n H_{2n}$;

2) $C_n H_{2n-2}$;

* Правильные ответы см. в Приложении 1.



2. Атомы углерода, находящиеся **только** в sp^3 -гибридном состоянии, входят в состав:



3. К классу циклоалканов относится:

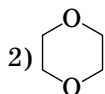
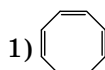
1) циклогексен;

2) циклопентан;

3) нафталин;

4) циклопента-1,3-диен.

4. К классу циклоалканов относится:



5. В состоянии какой гибридизации находятся атомы углерода в молекулах циклоалканов?

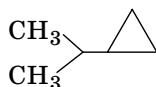
1) sp^2 -;

2) sp^3 -;

3) sp -;

4) sp^2d^2 -.

6. Название углеводорода



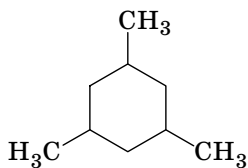
1) 1,1-диметилциклопропан;

2) пропилциклопропан;

3) изопропилциклопропан;

4) этилциклопропан.

7. Название углеводорода



- 1) метилциклогексан;
- 2) 2,4,6-триметилциклогексан;
- 3) 3,5,7-триметилциклогексан;
- 4) 1,3,5-триметилциклогексан.

8. Какое количество изомеров соответствует молекулярной формуле C_5H_{10} ?

- 1) Два;
- 2) три;
- 3) четыре;
- 4) пять.

9. Какое количество пространственных изомеров имеет 1,2-диметилциклопропан?

- 1) Два;
- 2) три;
- 3) четыре;
- 4) пять.

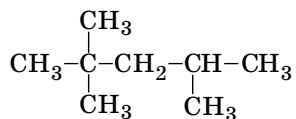
10. При действии металлического натрия на 1,4-дихлорпентан образуется:

- 1) метилциклобутан;
- 2) циклопентан;
- 3) метилциклопропан;
- 4) этилциклопропан.

11. При действии металлического натрия на 2,4-дибром-3-метилпентан образуется:

- 1) метилциклобутан;
- 2) 1,2,3-триметилциклопропан;
- 3) 1,3-диметилциклобутан;
- 4) 1,2-диметилциклопропан.

12. Нагреванием алкана



до 300°C на платиновом катализаторе может быть получен:

- 1) 1,2-диметилциклогексан;
- 2) 1,3-диметилциклогексан;
- 3) 1,1,3-триметилциклопропан;
- 4) метилциклопентан.

13. Циклопропан не вступает в реакцию с:

- 1) $\text{Br}_2/h\nu$;
- 2) $\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}$;
- 3) HCl ;
- 4) $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{O}$.

14. Циклогексан вступает в реакцию с:

- 1) $\text{Br}_2/h\nu$;
- 2) $\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}$;
- 3) HCl ;
- 4) $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{O}$.

15. Реакция хлорирования циклопропана приводит к образованию:

- 1) 1,2-дихлорпропана;
- 2) 1,3-дихлорпропана;
- 3) хлорциклопропана;
- 4) гексахлорциклопропана.

16. Реакция хлорирования циклогексана приводит к образованию:

- 1) 1,6-дихлоргексана;
- 2) хлорциклогексана;
- 3) гексахлорциклогексана;
- 4) 1,4-дихлорциклогексана.

17. При нагревании 1,3,5-триметилциклогексана в присутствии металлического Ni образуется:

- 1) 1,3,5-триметилбензол;
- 2) этилциклогексан;
- 3) изопроилциклогексан;
- 4) изопропилбензол.

18. Укажите соответствие между реагентами и продуктами их реакции с циклопентаном:

- | | |
|--------------------|---|
| 1) Br_2 ; | а) $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$; |
| 2) $[\text{O}]$; | б) <i>n</i> -пентан; |
| 3) O_2 ; | в) пентандиовая кислота; |
| 4) H_2 ; | г) хлорциклопентан; |
| 5) HCl ; | д) бромциклопентан. |

АЛКЕНЫ

Краткие теоретические положения. *Алкены* — ненасыщенные углеводороды, алифатические соединения, в молекулах которых имеются двойные ковалентные связи между углеродными атомами.

Тип гибридизации атомов углерода: sp^2 — три гибридные орбитали атома С равны по форме и энергии и направлены в вершины равностороннего треугольника под углами 120° .

Характер химических связей: двойные ($\sigma + \pi$) ковалентные.

Названия неразветвленных алкенов образуются при добавлении суффикса *-ен* к соответствующему корневому слову, образованному из греческого числительного (за исключением этена, пропена и бутена).

Гомологический ряд алкенов: C_nH_{2n} .

Простейший представитель класса — этен (C_2H_4).

Изомерия: углеродного скелета (структурная изомерия) + положения двойной связи + вызванная расположением заместителей относительно двойной связи — *цис-транс* (*cis-trans*, *E-Z*-изомерия).

Высокая химическая активность алкенов является следствием природы двойных ковалентных связей между атомами углерода.

Химические реакции, наиболее характерные для алкенов, — реакции электрофильного присоединения.

Алкены (непредельные углеводороды, ненасыщенные углеводороды, алифатические соединения) — ациклические углеводороды линейного или разветвленного строения, в молекулах которых содержатся двойные и одинарные углерод-углеродные связи.

Алкены образуют гомологический ряд с общей формулой C_nH_{2n} , т.е. молекула алкена содержит на два атома водорода меньше, чем молекула соответствующего алкана.

Алкены являются ненасыщенными углеводородами, поскольку не все валентности атомов углерода, входящих в состав их молекул, полностью насыщены водородными атомами. Атомы углерода, связанные в молекулах алкенов двойной связью, находятся в состоянии sp^2 -гибридизации — три гибридные орбитали атома С равноценны по форме и энергии и направлены в вершины углов равностороннего треугольника (см. Модуль 1). Молекула алкена плоская, валентные углы между соседними связями составляют 120° (рис. 5.1).

Свободные, не занятые в образовании sp^2 -гибрида *p*-орбитали атомов углерода перекрываются друг с другом π -способом. В результате сочетания σ - и π -перекрывания

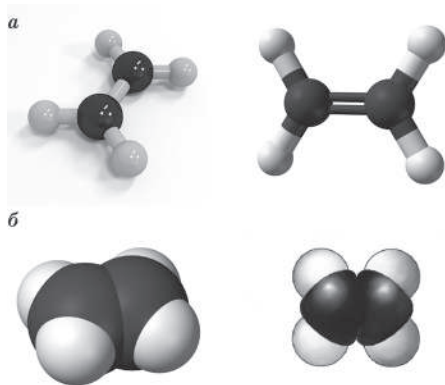


Рис. 5.1
Модели этена:
а — шаростержневые;
б — Бриггса — Стюарта.

орбиталей кратность связи между углеродными атомами становится равной двум: $C=C$.

Простейшим представителем класса является этен (этилен) C_2H_4 . Молекула этена плоская, углы между связями близки к 120° , связь $C=C$ 0,133 нм — короче, а следовательно, прочнее связи $C-C$. Длина связи $C-H$ в этене составляет 0,108 нм, короче связи $C-H$ в алканах (0,109 нм).

Немного истории. Этен (этилен) был впервые получен Иоганном Иоахимом Бехером в 1669 г. реакцией серной кислоты с этиловым спиртом и был назван воздухом Бехера. Ученый установил, что его «воздух» химически более активен, чем метан, однако идентифицировать полученный газ он не смог и названия ему не присвоил.

Более подробное описание продукта взаимодействия серной кислоты с этиловым спиртом было дано лишь в 1795 г. голландскими химиками Дейманом, Потсван-Трооствиком, Бондом и Лауверенбургом. Ими было обнаружено, что при взаимодействии с хлором изучаемый газ образует некую маслянистую жидкость (позже стало понятным, что это дихлорэтан), поэтому воздух Бехера стали называть маслородным газом. Это название впоследствии стали относить ко всему классу углеводородов этого типа. Так современные алкены получили название олефины (от *фр.* oléfiant — маслородный).

Долгое время не удавалось установить формулу этилена. Первый вариант, предложенный Кольбе и подтвержденный Либихом, оказался неверным — C_4H_4 , Ж. Дюма исправил ошибку коллег, но не смог дать правильную структурную формулу, изобразив этилен как C_2H_3 . И только в 1862 г. Э. Эрленмейер постулировал наличие в молекуле этилена двойной углерод-углеродной связи, что получило экспериментальное подтверждение в работах А. М. Бутлерова.

5.1. НОМЕНКЛАТУРА

В названии алкена необходимо указать положение в цепи двойной связи. Названия алкенов отличаются от названий соответствующих алканов суффиксом *-ен*. Первые три представителя гомологического ряда алкенов имеют названия: этен, пропен, бутен. Названия последующих алкенов, начиная с C_5H_{10} , строятся на основе греческого числительного, соответствующего числу атомов углерода в молекуле: 5 — пент-, 6 — гекс-, 7 — гепт-, 8 — окт-, 9 — нон- и т. д. Затем к соответствующему корневому слову добавляется суффикс *-ен*. При наличии нескольких двойных связей в молекуле (такие углеводороды называются *полиенами*) их число указывают с помощью умножающей приставки, добавляемой к суффиксу *-ен*: диен, триен, тетраен, пентаен, гексаен и т. д.

Углеводородные радикалы, образуемые алкенами, имеют суффикс *-енил*. Некоторые из них имеют тривиальные названия: $CH_2=CH$ — винил, $CH_2=CH-CH_2$ — аллил.

Названия первых десяти членов гомологического ряда нормальных (неразветвленных, линейных) 1-алкенов таковы:

Гомологический ряд алкенов
 $C_n H_{2n} H_2C=CH-(CH_2)_n-H$ (первые 10 членов)

Этен	$CH_2=CH_2$	C_2H_4
Пропен	$CH_2=CH-CH_3$	C_3H_6
Бут-1-ен	$CH_2=CH-CH_2-CH_3$	C_4H_8
Пент-1-ен	$CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH_3$	C_5H_{10}
Гекс-1-ен	$CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	C_6H_{12}
Гепт-1-ен	$CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	C_7H_{14}
Окт-1-ен	$CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	C_8H_{16}
Нон-1-ен	$CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	C_9H_{18}
Дец-1-ен	$CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	$C_{10}H_{20}$

Если для пропена положение двойной связи является единственно возможным, то для следующих алкенов гомологического ряда возможны варианты в ее расположении. В соответствии с этим:

- бут-1-ен $CH_2=CH-CH_2-CH_3$;
- бут-2-ен $CH_3-CH=CH_2-CH_3$;
- гекс-1-ен $CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$;
- гекс-2-ен $CH_3-CH=CH-CH_2-CH_2-CH_3$;
- гекс-3-ен $CH_3-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_3$.

Для того чтобы строить названия разветвленных алкенов, необходимо следовать следующему порядку действий.

1. Выбрать главную углеродную цепь: наиболее длинную* неразветвленную или (в случае нескольких одинаковых по длине цепей) цепь с максимальным числом разветвлений, включающую двойную связь.

2. Пронумеровать атомы углерода в главной цепи так, чтобы у атомов, соединенных двойной связью, по возможности были бы минимальные номера (локанты) в цепи.

3. Дать названия заместителям, перечисляя их в алфавитном порядке и указывая их положение в цепи цифрой — номером атома углерода, у которого они находятся. Если одинаковые заместители повторяются, то нужно дать через запятую цифры, указывающие их положение в главной цепи, а число одинаковых групп представить приставками *ди-*, *три-*, *тетра-* и т. д.

4. Дать название главной цепи с указанием положения двойной связи.

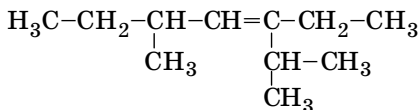
Итак, *построение названия разветвленного алкена*:

1) локанты — цифры (положение заместителей в главной цепи) + названия углеводородных радикалов;

2) название главной цепи (нормального алкена): корень (числительное на греческом языке) + суффикс *-ен*.

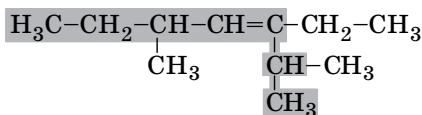
* Основная цепь обязательно должна включать в себя двойную связь, при этом она может не быть формально самой длинной цепью в молекуле.

Например, название алкена



будет строиться по следующим этапам.

1. Наиболее длинная цепь, включающая двойную связь, состоит из семи атомов углерода \Rightarrow *гепт*-. При этом из нескольких альтернативных вариантов выбираем тот, который соответствует максимальной разветвленности:



2. Нумеруем цепь «снизу», чтобы обеспечить минимальные номера атомов, связанных двойной связью.

3. Поскольку двойная связь начинается от третьего атома углерода в цепи \Rightarrow гепт-3-ен. У атомов углерода номер 2 и 5 находятся два метильных радикала, у атома углерода номер 3 — радикал этил \Rightarrow 2,5-диметил-3-этил.

4. Отсюда название углеводорода: 2,5-диметил-3-этилгепт-3-ен.

5.2. ИЗОМЕРИЯ

Для алкенов возможно несколько типов изомерии: структурная (изомерия углеродной цепи, положения двойной связи), пространственная (геометрическая *цис-транс*-изомерия), межклассовая.

Изомерия углеродной цепи является следствием различного расположения атомов углерода в цепи.

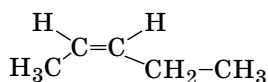
Изомерия положения двойной связи вызвана различными положениями двойной связи в углеродной цепи.

Пространственная или *цис-транс-изомерия** алкенов обусловлена различным положением заместителей относительно плоскости двойной связи. Этот вид изомерии реализуется в том случае, когда каждый из атомов углерода при связи $\text{C}=\text{C}$ связан с двумя разными заместителями (атомами или группами атомов). Алкены, имеющие у каждого из двух атомов углерода при двойной связи различные заместители, могут существовать в виде двух пространственных изомеров, отличающихся расположением заместителей относительно плоскости π -связи. Такой вид пространственной изомерии называется *цис-транс-изомерией*.

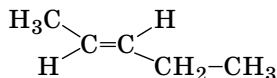
Так, в молекуле бут-2-ена $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ группы CH_3 могут находиться либо по одну сторону от двойной связи в *цис-изомере*, либо по разные стороны в *транс-изомере* (рис. 1.4).

Тот изомер, у которого одинаковые заместители при разных атомах углерода (ими могут считаться и атомы водорода) оказываются расположенными по одну сторону плоскости двойной связи, называется *цис-изомером* (от лат. *cis* — по эту сторону):

* Принято использовать также E/Z-систему обозначений: E — *транс*-положение старших заместителей, Z — *цис*-положение старших заместителей.

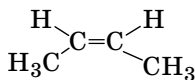


Тот изомер, у которого заместители оказываются расположенными по разные стороны плоскости двойной связи, называется *транс*-изомером (от *лат. trans* — через):



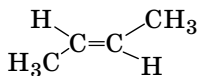
В случае тетразамещенной двойной связи отнесение к *цис*- или *транс*-изомеру делается на основании следующих действий: среди четырех заместителей у двойной связи необходимо найти два самых старших. Если оба старших заместителя расположены по одну сторону плоскости, в которой лежит двойная связь, изомер относится к *цис*-изомерам, в противном случае — к *транс*-изомерам.

Отметим, что поскольку вокруг двойной связи C=C свободное вращение невозможно, взаимные переходы *цис*- и *транс*-изомеров в обычных условиях также невозможны. Такое взаимопревращение требует разрыва π -связи и может происходить только при сообщении молекуле достаточного количества энергии, например при нагревании или освещении. Поэтому *цис*- и *транс*-изомеры представляют собой разные индивидуальные вещества, которые имеют отличия по физическим и по химическим свойствам. Сравните, например, температуры плавления и кипения *цис*-бут-2-ена и *транс*-бут-2-ена:



T плавления = $-138,9^\circ\text{C}$

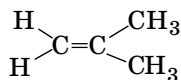
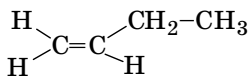
T кипения = $3,7^\circ\text{C}$



T плавления = $-105,5^\circ\text{C}$

T кипения = $0,9^\circ\text{C}$

Алкены, у которых хотя бы один из атомов углерода при двойной связи соединен с двумя одинаковыми заместителями, не могут иметь *цис*- и *транс*-изомеров. Например, геометрическая изомерия невозможна для бут-1-ена и 2-метилпропена:



Узнайте больше. Экспериментально обнаружено, что этен вызывает разнообразные физиологические эффекты: листопад, созревание плодов и т. д. Установлено, что этот алкен является продуктом биосинтеза и относится к разряду фитогормонов.

Этен используют для ускорения созревания плодов, например помидоров, дынь, апельсинов, мандаринов, лимонов, бананов; дефолиации растений; снижения предуборочного опадения плодов; уменьшения прочности прикрепления плодов к материнским растениям, что облегчает механизированную уборку урожая.

Цветение ананасов (как и других растений из семейства бромелиевых) можно вызвать обработкой этеном. В природе бромелиевые цветут, когда им удастся набрать некоторый «критический» размер. В промышленной культуре этим процессом необходимо управлять. В оранжереях Санкт-Петербурга царские садовники применяли такой прием: ананасы вынимали из горшка и на несколько дней подвешивали

корнями кверху. Механический стресс (подвешивание) вызывает синтез этена, который и инициирует цветение ананасов.

На Гавайских островах среди ананасов расставляли доски с нефтепродуктами и поджигали. При неполном сгорании получаются небольшие порции этена (которых, впрочем, вполне достаточно для стимуляции цветения). На Кубе ананасы поливали карбидной водой. Карбид кальция при взаимодействии с водой дает этин (ацетилен), микрофлора почвы восстанавливает его до этена, что и нужно для цветения ананасов. Можно рекомендовать поместить горшок с ананасом в полиэтиленовый пакет вместе со спелым бананом и плотно завязать его.

В современном сельском хозяйстве эти методы практически не применяют. Существуют химические агенты (например, этрел), которые сами разрушаются в организме растения с образованием этена. Именно этими препаратами обрабатывают ананасы.

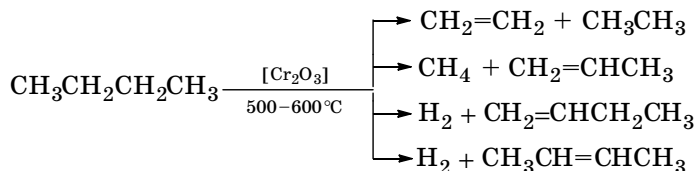
5.3. ПОЛУЧЕНИЕ

Каталитический и высокотемпературный крекинг углеводородов нефти и природного газа является важнейшим промышленным методом получения алкенов.

В лабораторной практике наиболее распространенными методами синтеза углеводородов с двойными связями являются реакции дегидратации спиртов, дегидрогалогенирование и дегалогенирование соответствующих галогенпроизводных; синтезы Гофмана, Чугаева, Виттига и Коупа.

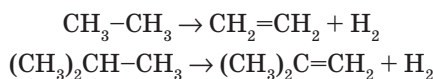
5.3.1. Крекинг углеводородов

При высоких температурах происходит деструкция молекул углеводородов с разрывом углерод-углеродных связей. При этом образуются смеси различных алканов и алкенов, у которых молекулярная масса меньше, чем у исходных алканов. Такой процесс называется *крекингом*, например:



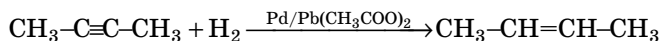
5.3.2. Дегидрирование алканов

Дегидрирование алканов проводят в промышленных масштабах. Это каталитический высокотемпературный (350–500°C) синтез. В качестве катализаторов используют оксид хрома (III), Al/Mo, Al/Pt.



5.3.3. Гидрирование алкинов

Алкины гидрируются ступенчато: сначала до алкенов, затем — до алканов. Остановить гидрирование на стадии алкенов можно с помощью специальных катализаторов, например *катализатора Линдлара* (Pd/PbO/CaCO₃) или палладия, дезактивированного ацетатом свинца:

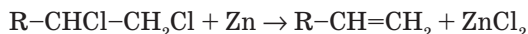


При этом образуются преимущественно *цис*-изомеры. *Транс*-изомеры можно получить гомогенным гидрированием алкинов натрием в жидком аммиаке:



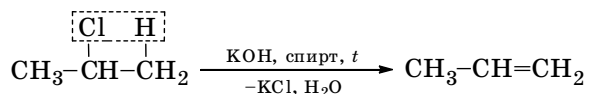
5.3.4. Дегалогенирование вицинальных дигалогеналканов

Дегалогенирование вицинальных дигалогеналканов, т. е. имеющих атомы галогена у соседних атомов углерода, происходит под действием металлического магния или цинка:



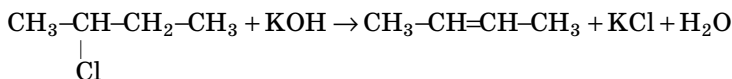
5.3.5. Дегидрогалогенирование галогеналканов

Реакция дегидрогалогенирования происходит под действием спиртового раствора щелочи при нагревании. Например, из 2-хлорпропана образуется пропен:



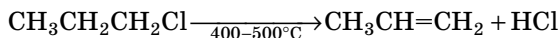
В реакциях этого типа выполняется *правило Зайцева*: отщепление протона происходит от менее гидrogenизированного атома углерода (т. е. от атома углерода, при котором находится меньшее число атомов водорода). Другими словами, реакции отщепления идут с образованием более замещенных при двойной связи алкенов, которые являются термодинамически более стабильными.

Так, из 2-хлорбутана образуется бут-2-ен:



При отщеплении галогеноводородов, как правило, образуется смесь *цис*/*транс*-изомеров, один из которых преобладает.

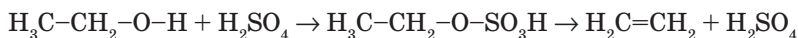
Дегидрогалогенирование может происходить в газовой фазе при высоких температурах, например:



Термическое дегидрогалогенирование является процессом неизбирательным и приводит к смеси алкенов.

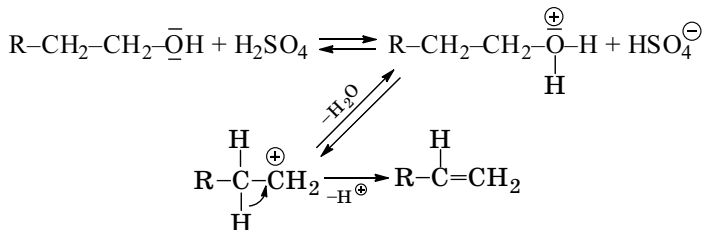
5.3.6. Дегидратация спиртов

В лаборатории этен получают нагреванием этанола с концентрированной серной кислотой. Первоначально образуется этилгидросульфат (этилсерная кислота), который при нагревании до 150°C разлагается на этен и серную кислоту:



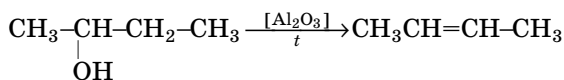
Катализируемая сильными кислотами дегидратация спиртов начинается с протонирования атома кислорода спирта с образованием иона оксония. Последний

превращается в карбокатион в результате отщепления молекулы воды. Депротонирование карбокатиона дает конечный продукт реакции — алкен:



В качестве катализаторов используют также бренстедовские или льюисовские кислоты, например H_3PO_4 и Al_2O_3 . В первом случае фосфорную кислоту наносят на пористый носитель, например силикагель.

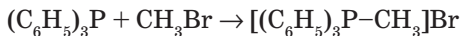
В качестве примера можно привести реакцию дегидратации бутан-2-ола над оксидом алюминия:



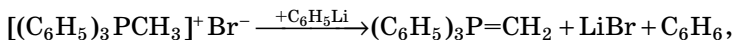
Для реакций дегидратации действует *правило Зайцева*.

5.3.7. Реакция Виттига

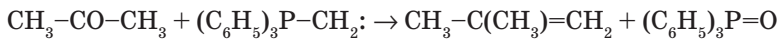
Реакция Виттига заключается во взаимодействии различных карбонильных соединений с алкилиденфосфоранами — фосфоний-идами. На первой стадии процесса трифенилфосфин взаимодействует с алкилгалогенидом с образованием соли трифенилфосфония:



Далее под действием сильного основания (фенил- или *n*-бутиллития, гидрида, амида или алкоголята натрия и др.) соль фосфония превращается в соответствующий илид:



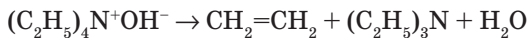
который и вступает во взаимодействие с карбонильным соединением:



Реакция Виттига необыкновенно синтетически плодотворна: в нее вступают самые разнообразные карбонильные соединения, среди которых ароматические и алифатические альдегиды и кетоны, а также соединения с другими функциональными группами.

5.3.8. Реакция Гофмана

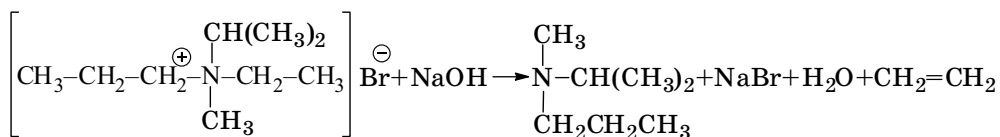
Элиминирование по Гофману представляет собой разложение четвертичных аммониевых оснований. Продуктами реакции являются алкен, третичный амин и вода, например:



Исходным веществом является амин. Синтез проходит несколько стадий. На первой стадии действием метилиодида на амин получают четвертичный аммоний-

йодид. Затем в реакции с оксидом серебра аммониййодид превращается в соответствующий гидроксид, который затем и подвергают разложению при 100–200°C.

Реакция Гофмана не подчиняется правилу Зайцева. Характер образующихся продуктов определяется *правилом Гофмана*: при расщеплении образуется наименее замещенный алкен, например:

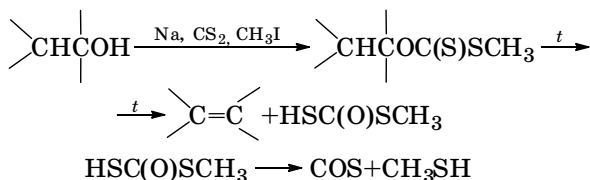


Причиной указанной закономерности является относительная кислотность атомов водорода при β-углеродных атомах: наименее кислыми являются атомы водорода при наиболее разветвленных углеродных атомах. Так как образующиеся при отрыве от них анионы существенно дестабилизированы алкильными группами, такое отщепление становится энергетически невыгодным.

5.3.9. Реакция Чугаева

Ксантогеновая реакция — дегидратация спиртов термическим разложением их S-метилксантогенатов с образованием алкенов.

S-метилксантогенаты получают нагреванием спиртов со смесью CS₂ и CH₃I в присутствии щелочей. Полученные S-метилксантогенаты подвергают пиролизу при температурах 100–250°C в течение нескольких часов. Процесс можно представить схемой:



В реакцию вступают практически все спирты, содержащие β-Н-атом.

Наиболее легко (уже в момент получения) разлагаются S-метилксантогенаты третичных спиртов, труднее — вторичных, наиболее трудно — первичных спиртов.

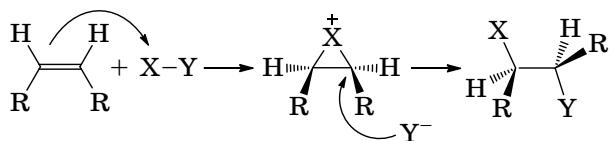
5.4. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Алкены характеризуются более низкими температурами кипения и плавления, чем соответствующие алканы. Этен, пропен и три изомерных бутена при комнатной температуре и нормальном давлении находятся в газообразном состоянии. Алкены C₅–C₁₅ при нормальных условиях являются жидкостями, высшие алкены (начиная с октадецена) — твердыми веществами. Алкены не растворяются в воде, но обладают хорошей растворимостью в органических растворителях.

5.5. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Наличие двойной связи в молекулах алкенов объясняет их высокую реакционную способность и склонность к реакциям электрофильного и радикального присоединения, а также реакциям циклоприсоединения. Реакции нуклеофильного присоединения происходят только с сильными нуклеофилами.

Механизм реакций электрофильного присоединения частицы X-Y к алкенам можно представить схемой:

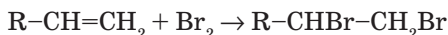


Алкены легко окисляются и гидрируются до насыщенных углеводородов — алканов.

5.5.1. Реакции электрофильного присоединения

Галогенирование

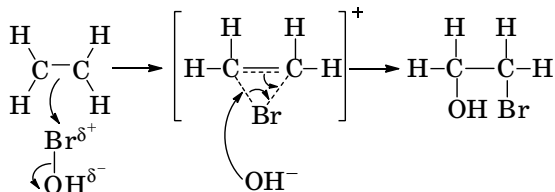
Реакция алкена с дигалогеном происходит через стадию образования карбкатиона. Реакция идет в неполярных растворителях (чаще всего в CCl_4) и приводит к образованию дибромалкана:



Так, бут-2-ен при bromировании дает 2,3-дибромбутан:

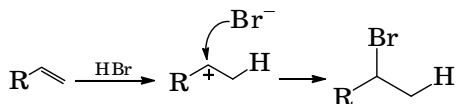


Качественной реакцией на наличие двойной связи в молекуле углеводорода является обесцвечивание им бромной воды. Действующим агентом бромной воды является бромноватистая кислота HBrO , молекула которой присоединяется по двойной связи с образованием бромозамещенного спирта, например:

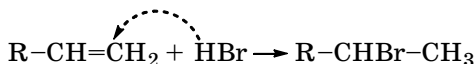


Гидрогалогенирование

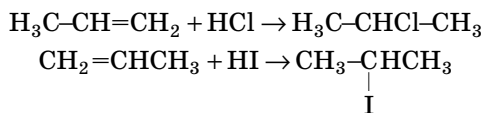
Присоединение галогеноводородов проходит стадию образования карбкатиона:



Присоединение галогеноводородов происходит в соответствии с *правилом Марковникова*: наиболее электроотрицательный атом или группа атомов присоединяются к тому атому углерода двойной связи, у которого находится меньшее число атомов водорода (к наименее гидrogenизированному атому):



Например, в реакции хлороводорода или йодоводорода с пропеном образуются именно 2-галогенпропаны:

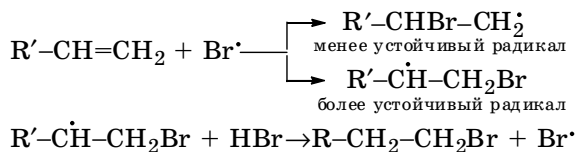


Действие правила Марковникова объясняется повышением стабильности образующегося карбкатиона в ряду «первичный — вторичный — третичный».

Проведение реакции в присутствии пероксидов (например, надкислот) — генераторов свободных радикалов — направляет ее по радикальному механизму. Реакционной частицей является галоген-радикал:



атака которого происходит в направлении образования более стабильного радикала:

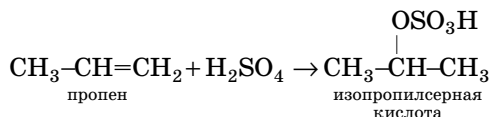


При этом правило Марковникова не выполняется.

Гидратация

Гидратацию проводят в присутствии концентрированной серной кислоты. Конечными продуктами реакции являются спирты.

Первоначально серная кислота присоединяется по двойной связи (по правилу Марковникова):

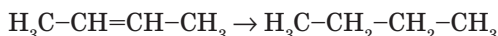


Разбавление продукта этой реакции водой и осторожное нагревание позволяют получить изопропанол.

5.5.2. Реакции радикального присоединения

Гидрирование

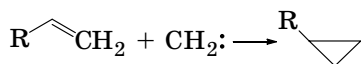
Присоединение молекулы диводорода к молекуле алкена приводит к образованию соответствующего насыщенного (предельного) углеводорода — алкана. Реакция происходит при повышенных температурах ($\approx 150^\circ\text{C}$) и в присутствии катализатора (высокодисперсные металлы палладий, платина, никель). Например, гидрирование бут-2-ена приводит к образованию бутана:



Реакция с карбенами

Карбены — нестабильные соединения двухвалентного углерода с общей формулой $R^1R^2C:$. Наличие двух неспаренных электронов у атома углерода придает этим частицам высокую реакционную способность в реакциях радикального присоединения.

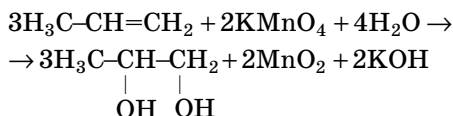
Присоединение карбенов (метилена: $R^1=R^2=H$, дихлоркарбена: $R^1=R^2=Cl$, дибромкарбена: $R^1=R^2=Br$ и т. п.) по двойной связи алкенов приводит к образованию производных циклопропана:



5.5.3. Реакции окисления

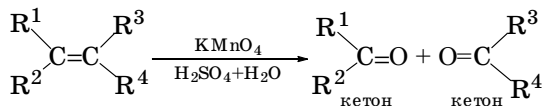
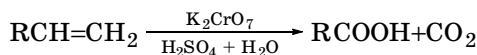
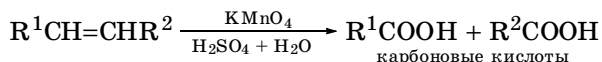
Окисление по Вагнеру

Мягкое окисление алкенов перманганатом калия в нейтральной среде (*окисление по Вагнеру*) приводит к образованию диолов:



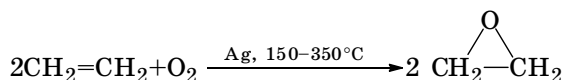
Жесткое окисление

Жесткое окисление называют деструктивным окислением, так как оно приводит к разрушению структуры алкена с образованием кетонов или карбоновых кислот в зависимости от степени замещенности двойной связи: наличие водородного атома у двойной связи дает в качестве продукта окисления карбоновую кислоту, дизамещенная двойная связь обуславливает образование кетона:

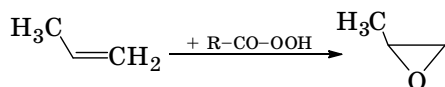


Эпоксидирование

Окисление этена кислородом в присутствии серебряного катализатора при высоких температурах дает эпоксиэтан:

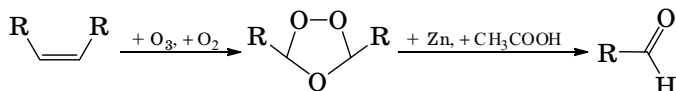


Эпоксиды также можно получить из алкенов их реакцией с пероксикарбоновыми кислотами:

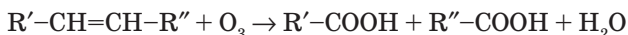


Озонолиз

Озонолиз (реакция с озоном) алкенов можно проводить в мягких или жестких условиях. В мягких условиях (температура от -80 до -30°C , инертный растворитель) алкен окисляется до альдегидов или кетонов (или смеси тех и других). При этом первоначально образуется озонид — продукт присоединения молекулы озона по двойной связи алкена:



Озонолиз в жестких условиях приводит к разрыву двойной связи и деструкции молекулы алкена. При этом образуется смесь соответствующих карбоновых кислот:



Горение

Горение алкенов сопровождается характерным красным пламенем. При полном сгорании в избытке кислорода алкены образуют диоксид углерода и водяные пары:



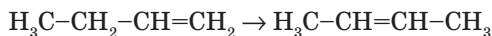
В условиях недостатка кислорода образуется оксид углерода (II) — угарный газ:



5.5.4. Изомеризация

Изомеризация алкенов происходит вследствие миграции двойной связи. Этот процесс может катализироваться как кислотой (кислотно-катализируемая изомеризация), так и основанием (основно-катализируемая изомеризация).

Например, бут-1-ен под действием кислоты изомеризуется в бут-2-ен:

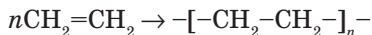


5.5.5. Полимеризация

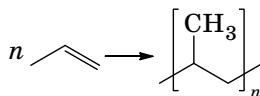
Полимеризация является одной из наиболее характерных химических реакций алкенов, имеющая к тому же огромное практическое значение.

Полимеризация алкенов может протекать по свободнорадикальному и катионно-анионному механизму. В первом случае в качестве инициаторов процесса выступают пероксиды. Катализаторами реакции второго типа являются кислоты (в случае катионной полимеризации) или металлоорганические соединения, в частности *катализаторы Циглера — Натта* (в случае анионной полимеризации). Катионно-анионная полимеризация имеет важное преимущество перед радикальной — стереоселективность.

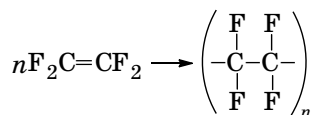
С помощью свободнорадикальной полимеризации этена получают полиэтилен:



Для получения полипропилена используют металлокомплексный катализатор Циглера — Натта:



Тефлон — полимер тетрафторэтена:



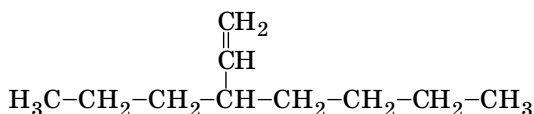
5.6. ПРИМЕНЕНИЕ

Алкены применяются в качестве исходных мономерных продуктов в синтезе полимеров, получении пластмасс, синтетических каучуков и искусственных волокон. В качестве стартовых веществ эти углеводороды используют для промышленного получения соединений других классов, прежде всего галогенпроизводных углеводородов и спиртов.

Наиболее значим в промышленном применение этен. Его мировое производство превышает 25 млн т ежегодно. Полиэтилен, полипропилен и тефлон — одни из самых распространенных полимерных материалов.

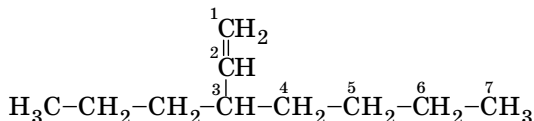
ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПИЧНЫХ ЗАДАНИЙ

1. Дайте систематическое название углеводороду



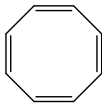
Находим главную цепь — наиболее длинную цепь, включающую двойную связь. Главная цепь содержит семь атомов углерода. Поэтому корневым словом в названии будет *гепт*. Так как между атомами углерода имеется двойная связь, данный углеводород является алкеном, что требует добавления к корневому слову суффикса *-ен*. Получаем *гептен*.

Теперь необходимо правильно пронумеровать главную цепь:



Для правильного выбора необходимо использовать требование обеспечения минимальных цифр, указывающих положение двойной связи. Получаем гепт-1-ен. У атома углерода номер 3 располагается заместитель *n*-пропил. В итоге: 3-*n*-пропилгепт-1-ен.

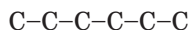
2. Дайте систематическое название углеводороду



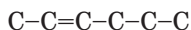
Поскольку цикл построен из восьми атомов углерода, корневым словом будет *циклоокта-*. Наличие четырех двойных связей в цикле добавит к нему *-тетраен*. Для указания их расположения в цепи необходимо атомы пронумеровать. Поскольку структура является полностью симметричной, порядок нумерации неважен — можно начать ее от любого атома углерода кратной связи. Итоговое название: циклоокта-1,3,5,7-тетраен.

3. Составьте структурную формулу углеводорода, название которого 3,4-диметил-гекс-2-ен.

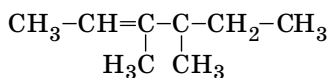
Корневое слово в названии — *гекс*. Это говорит о том, что главная цепь построена из шести атомов углерода:



Суффикс *-ен* указывает на наличие двойной связи, причем она исходит от атома номер 2 (*гекс-2-ен*):



К третьему и четвертому атомам углерода в главной цепи необходимо присоединить радикалы *метил* — CH_3 . В итоге получается такая структурная формула:



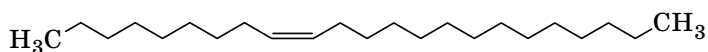
4. Изобразите структурную формулу *цис*-трикоз-9-ена:

1) *трикоз* \Rightarrow базовая цепь такого углеводорода содержит 23 атома углерода;

2) *-9-ен* \Rightarrow между девятым и десятым атомами двойная связь;

3) *цис* \Rightarrow заместители при кратной связи находятся в *цис*-конфигурации (по одну сторону от двойной связи).

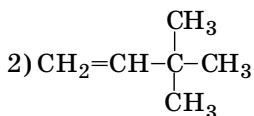
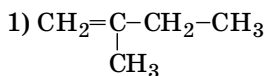
Итоговая структура:

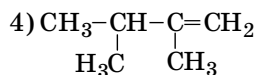
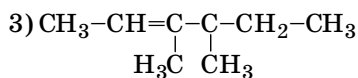


ПОПРОБУЙТЕ РЕШИТЬ САМОСТОЯТЕЛЬНО

1. Составьте структурные формулы 3-метил-4-этилгепт-1-ена; 4-изопропил-4-трет-бутилдец-2-ена.

2. Дайте систематические названия алкенам:





3. Составьте структурные формулы изомеров C_7H_{12} . Дайте каждому из них систематическое название.

ПРОВЕРЬТЕ РЕЗУЛЬТАТИВНОСТЬ СВОЕЙ РАБОТЫ*

1. Гомологический ряд алкенов отображается общей формулой:

- 1) C_nH_{2n} ;
- 2) $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$;
- 3) $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$;
- 4) $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$.

2. Представителями гомологического ряда алкенов являются:

- 1) C_2H_2 и C_4H_4 ;
- 2) C_6H_6 и C_7H_8 ;
- 3) C_5H_{12} и C_8H_{18} ;
- 4) C_3H_6 и C_4H_8 .

3. Атомы углерода, находящиеся в sp^2 -гибридном состоянии, входят в состав:

- 1) $\text{CH}_3-\text{CH}\equiv\text{CH}-\text{CH}_3$;
- 2) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$;
- 3) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$;
- 4) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$.

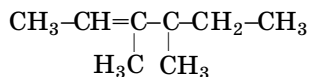
4. К классу алкенов относится:

- 1) пентан-2-он;
- 2) пентан-2-ол;
- 3) пент-2-ин;
- 4) пент-2-ен.

5. К классу алкенов относится:

- 1) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$;
- 2) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$;
- 3) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$;
- 4) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.

6. Название углеводорода

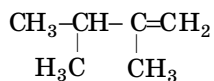


- 1) 3,4-диметилгекс-4-ен;

* Правильные ответы см. в Приложении 1.

- 2) 3-метил-4-этилпент-2-ен;
- 3) 3,4-диметилгекс-2-ен;
- 4) 3,4-диметил-4-этилбут-2-ен.

7. Название углеводорода



- 1) 2,3-диметилбут-3-ен;
- 2) 2,3-диметилбут-1-ен;
- 3) 2-изопропил-2-метилэтен;
- 4) 2-изопропилпроп-1-ен.

8. Брутто-формуле C_4H_8 соответствует следующее количество изомерных алкенов:

- 1) два;
- 2) три;
- 3) четыре;
- 4) пять.

9. *Цис*-изомером является:

- 1) $\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$
- 2) $\begin{array}{c} \text{F} \quad \quad \text{Cl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \quad \text{F} \end{array}$
- 3) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \text{Br} \end{array}$
- 4) $\begin{array}{c} \text{F} \quad \quad \text{F} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \quad \text{Cl} \end{array}$

10. *Транс*-изомером является:

- 1) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \text{Br} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \end{array}$
- 2) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \text{Br} \end{array}$
- 3) $\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$
- 4) $\begin{array}{c} \text{F} \quad \quad \text{F} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \quad \text{Cl} \end{array}$

11. В виде геометрических изомеров может существовать:

- 1) 2,3-диметилбут-1-ен;
- 2) 2,3-диметилбут-2-ен;
- 3) 2-метилпропен;
- 4) бут-2-ен.

12. Алкены получают из галогеналканов при действии на них:

- 1) водного раствора щелочи;
- 2) спиртового раствора щелочи;
- 3) разбавленной серной кислоты;
- 4) концентрированной серной кислоты.

13. При дегидратации трет-бутанола $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{OH}$ преимущественно образуется:

- 1) 2-метилпропан;
- 2) бут-2-ен;
- 3) 2-метилпропен;
- 4) бут-1-ен.

14. Наиболее характерны для алкенов реакции:

- 1) замещения;
- 2) присоединения;
- 3) разложения;
- 4) изомеризации.

15. В качестве катализатора реакции гидрирования алкенов используется:

- 1) никель;
- 2) фосфорная кислота;
- 3) хлорид алюминия;
- 4) бромид железа (III).

16. Присоединение галогеноводородов к алкенам происходит по правилу:

- 1) Зайцева;
- 2) Марковникова;
- 3) Бутлерова;
- 4) Гофмана.

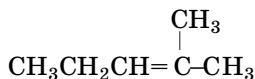
17. Преимущественным продуктом взаимодействия бромоводорода с 2-метилпропеном является:

- 1) 3-бром-2-метилпропен;
- 2) 1-бром-2-метилпропен;
- 3) 2-бром-2-метилпропан;
- 4) 1-бром-2-метилпропан;

18. Окисление алкенов типа $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CR}_2$ водным раствором перманганата калия в кислой среде при нагревании приводит к образованию:

- 1) одноатомных спиртов;
- 2) двухатомных спиртов;
- 3) кетонов и карбоновых кислот;
- 4) циклоалканов.

19. При гидратации алкена



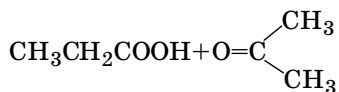
в кислой среде образуется:

- 1) первичный спирт;
- 2) вторичный спирт;
- 3) третичный спирт;
- 4) смесь кетона и карбоновой кислоты.

20. В результате гидратации пропена в кислой среде образуется:

- 1) пропан;
- 2) пропин;
- 3) *n*-пропанол;
- 4) изопропанол.

21. При жестком окислении алкена



бихроматом калия в кислой среде образуются:

- 1) 2-метилпент-2-ен;
- 2) 4-метилпент-2-ен;
- 3) 3-метилпент-2-ен;
- 4) 3,3-диметилбут-1-ен.

22. При озонировании и последующем гидролизе одного из представленных ниже алкенов образуется смесь ацетона и этанала:

- 1) пент-2-ен;
- 2) 3-метилбут-1-ен;
- 3) 2-метилбут-1-ен;
- 4) 2-метилбут-2-ен.

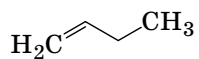
23. Углеводород C_8H_{16} , который обесцвечивает бромную воду, при гидрировании превращается в *n*-октан, а при окислении концентрированным раствором KMnO_4 образует смесь CO_2 и $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$, называется:

- 1) *n*-октан;
- 2) окт-1-ен;
- 3) окт-2-ен;
- 4) окт-3-ен.

24. Углеводород C_6H_{12} , который обесцвечивает бромную воду, при гидратации образует третичный спирт $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$, а при окислении хромовой смесью — ацетон и пропановую кислоту, называется:

- 1) 3,3-диметилбут-1-ен;
- 2) 2-метилпент-2-ен;
- 3) 3-метилпент-2-ен;
- 4) 4-метилпент-2-ен.

25. Укажите соответствие между реагентами и продуктами их реакции с бут-1-еном



- | | |
|--|---|
| 1) $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$; | а) $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$; |
| 2) O_2 ; | б) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$; |
| 3) HBr ; | в) $\text{CH}_2(\text{Br})\text{CH}(\text{Br})\text{CH}_2\text{CH}_3$; |
| 4) H_2 ; | г) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$; |
| 5) Br_2 ; | д) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} + \text{CO}_2$; |
| 6) H_2O . | е) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{Br})\text{CH}_2\text{CH}_3$. |

АЛКИНЫ

Краткие теоретические положения. *Алкины* — ненасыщенные углеводороды, алифатические соединения, в молекулах которых имеются тройные ($\sigma + 2\pi$) ковалентные связи между углеродными атомами.

Тип гибридизации атомов углерода: *sp* — две гибридные орбитали атома С равны по форме и энергии и направлены по одной прямой под углом 180° .

Характер химических связей: полярные тройные ($\sigma + \pi + \pi$) ковалентные.

Названия неразветвленных алкинов образуются при добавлении суффикса *-ин* к соответствующему корневому слову, образованному из греческого числительного (за исключением этина, пропина и бутина).

Гомологический ряд алкинов: C_nH_{2n-2} .

Простейший представитель класса — этин (C_2H_2).

Изомерия: изомерия углеродного скелета (структурная изомерия) + изомерия положения тройной связи + межклассовая изомерия с алкадиенами.

Высокая химическая активность алкинов является следствием природы тройной ковалентной связи между атомами углерода.

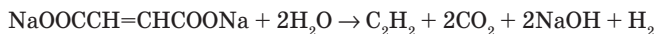
Химические реакции, наиболее свойственные алкинам, — реакции присоединения. Особенность: «кислый» атом водорода при тройной связи → кислотные свойства → способность образования алкинидов металлов.

Алкины (также ацетиленовые углеводороды) — ациклические углеводороды линейного или разветвленного строения, содержащие наряду с одинарными С–С связями тройные связи $C\equiv C$ и образующие *гомологический ряд* с общей формулой C_nH_{2n-2} .

Немного истории. Этин (ацетилен) — $HC\equiv CH$ — впервые был получен в 1836 г. Эдмундом Дэви, двоюродным братом знаменитого английского химика Гемфри Дэви. Дэви наблюдал выделение газа при реакции с водой продукта нагревания ацетата калия с древесным углем (карбида калия). Дэви назвал полученный им газ «двууглеродистым водородом». В 1862 г. немецкий химик и врач Ф. Велер повторил реакцию, действуя водой на карбид кальция.

В 1863 г. французский химик М. Бертло получил ацетилен, пропуская водород над графитовыми электродами, раскаленными электрической дугой. Именно он дал газу название ацетилен (от *лат.* acetum — уксус и *греч.* hyle — дерево). В России это название было введено в обиход Д. И. Менделеевым.

В 1864 г. Ф. А. Кекуле получил ацетилен в качестве продукта электролиза фумарата и малеата натрия:



Аналогичным образом можно получить ацетилен и из акрилата натрия. Однако этот метод не получил практического развития и имеет сугубо историческое значение.

Большое значение для развития химии ацетилена и его производных в конце XIX в. имели научные работы русского химика А. Е. Фаворского.

Ацетиленовая технология сварки и резания тугоплавких металлов возникла на базе трудов Ле Шателье, изучавшего реакцию горения ацетилена в кислороде и установившего факт высокотемпературного пламени этого углеводорода.



Рис. 6.1
Модель Стюарта — Бриггса
молекулы этина

Алкины являются ненасыщенными, непредельными углеводородами. В молекулах алкинов имеются атомы углерода, находящиеся в состоянии *sp*-гибридизации — две гибридные орбитали атома углерода равны по форме и энергии и направлены по одной прямой, т. е. под углом 180° (см. Модуль 1).

Простейшим представителем класса является этин (C_2H_2). Молекула этина содержит два атома углерода, связанных друг с другом тройной ковалентной связью. Молекулу этина можно смоделировать сле-

дующим образом (рис. 6.1).

Общая формула гомологического ряда алкинов: $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$. Из общей формулы легко получить брутто-формулу любого члена ряда. Так, при $n = 2$ мы получаем $2n - 2 = 2$ (этин C_2H_2), при $n = 3$ — $2n - 2 = 4$ (пропин C_3H_4), при $n = 4$ — $2n - 2 = 6$ (бутин C_4H_6) и т. д.

6.1. НОМЕНКЛАТУРА

Название алкина строится по тем же правилам, что и для алканов, к корневому слову (2 — эт-, 3 — проп-, 4 — бут-, 5 — пент-, 6 — гекс-, 7 — гепт-, 8 — окт-, 9 — нон- и т. д.) добавляется суффикс *-ин*. Углеводородные радикалы, образованные от алкинов, имеют суффикс *-инил*, (*этинил*-, *пропинил*-, *бутинил* и т. п.).

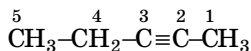
Названия первых десяти членов гомологического ряда нормальных (неразветвленных) алкинов с концевой тройной связью таковы:

Гомологический ряд алканов
 $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ $\text{HC}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_n-\text{H}$ (первые 10 членов)

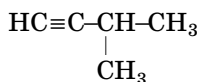
Этин	$\text{HC}\equiv\text{CH}$	C_2H_2
Пропин	$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	C_3H_4
Бут-1-ин	$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	C_4H_6
Пент-1-ин	$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	C_5H_8
Гекс-1-ин	$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	C_6H_{10}
Гепт-1-ин	$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	C_7H_{12}
Окт-1-ин	$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	C_8H_{14}
Нон-1-ин	$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	C_9H_{16}
Дец-1-ин	$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}$

Правила составления названия разветвленных алкинов те же, что и для алканов, однако следует обратить внимание на два обстоятельства: наиболее длинная углеродная цепь обязательно должна включать в себя тройную связь, а нумерация цепи подразумевает такой порядок, чтобы атомы углерода, связанные тройной связью, имели бы минимальные локанты (номера).

Поэтому алкин



называется пент-2-ин (нумерация атомов справа налево обеспечивает минимальный номер атома углерода тройной связи), а название алкина



3-метилбут-1-ин (нумерация слева направо — от тройной связи).

Итак, *построение названия разветвленного алкина*:

1) локанты — цифры (положение заместителей в главной цепи) + названия углеводородных радикалов;

2) название главной цепи (нормального алкина): корень (числительное на греческом языке) + суффикс *-ин*.

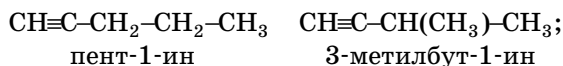
В названиях углеводородов, в молекулах которых содержатся двойные и тройные связи (*енины*), сначала всегда указывают суффикс двойной (*-ен*), и только затем тройной (*-ин*) связи. Нумерацию проводят так, чтобы кратным связям соответствовал наименьший набор локантов. Последнее правило остается в силе даже в таких случаях, когда суффикс *-ин* получает меньший номер, чем *-ен*. При наличии нескольких вариантов нумерации, наименьшие номера получают двойные связи, например:



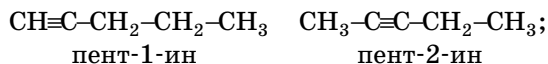
6.2. ИЗОМЕРИЯ

Для алкинов возможны три вида изомерии:

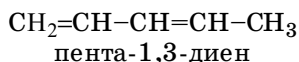
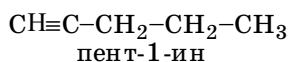
1) изомерия углеродного скелета (начиная с C_5H_8), например:



2) изомерия положения тройной связи (начиная с C_4H_6), например:



3) межклассовая изомерия (с алкадиенами и циклоалкенами), например:



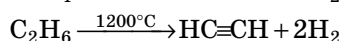
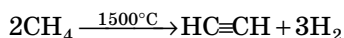
Следует отметить, что линейное расположение $-\text{C}\equiv\text{C}-$ групп в молекулах алкинов делает невозможным существование *цис-транс*-изомеров для этого класса углеводородов.

6.3. ПОЛУЧЕНИЕ

6.3.1. Пиролиз углеводородов

Пиролиз (от др.-греч. πῦρ — огонь, жар и λύσις — разложение, распад) — это термическое разложение органических и неорганических соединений.

В промышленном масштабе для технических целей этин (ацетилен) получают высокотемпературным пиролизом углеводородов. Смесь природного газа с воздухом пропускают над специальной огнеупорной насадкой, на которой и происходит процесс пиролиза:

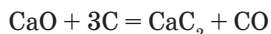


6.3.2. Карбидный метод

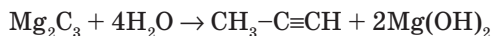
Долгое время важнейшим промышленным методом получения ацетилена являлся карбидный метод, который заключается в действии воды на карбид кальция:



Необходимый для этого карбид получали прокаливанием смеси оксида кальция с коксом в электрических печах при температурах 1800–2000°C:

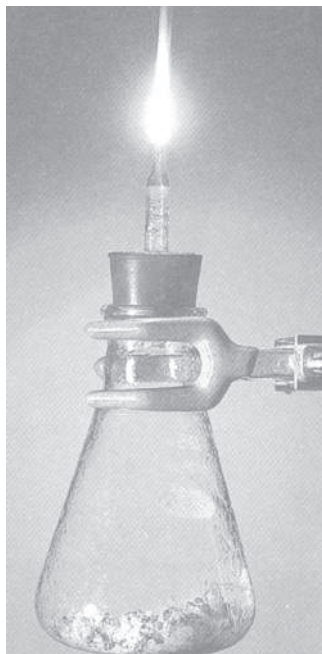


Аналогичным образом реагируют с водой карбиды щелочно-земельных металлов, например стронция и бария (SrC_2 , BaC_2). Карбид магния реагирует с водой с образованием пропина:



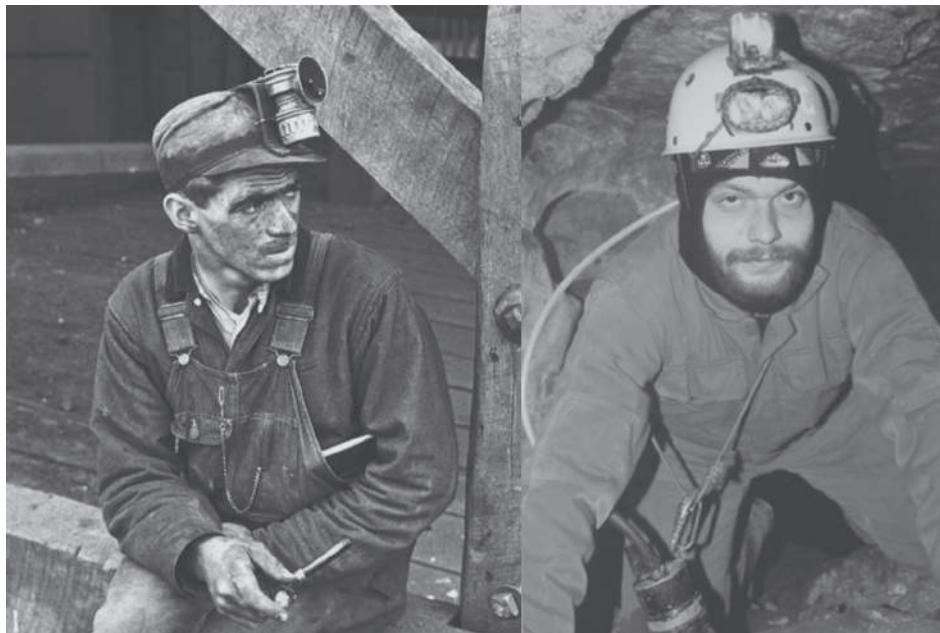
Хотите поэкспериментировать?

Получить этин карбидным методом в лабораторных условиях довольно просто. Для этого необходимо положить в колбу небольшое количество карбида кальция и добавить к нему воды. Затем следует заткнуть колбу пробкой с газоотводной трубкой и поджечь выделяющийся газ. Можно наблюдать устойчивое горение этина на воздухе, дающее достаточно яркое освещение.



Действительно, мы получили лабораторный прообраз так называемой карбидной лампы — лампы, в которой источником света служит открытое пламя струи сжигаемого ацетилена, получаемого химической реакцией карбида кальция с водой.

Узнайте больше. Карбидные лампы широко применялись в прошлом, особенно в горном деле. Их устанавливали на кареты, автомобили и велосипеды.



Каждый, кто видел работающую карбидную лампу, замечал, насколько яркий и чистый свет она дает. Несмотря на XXI в., карбидные лампы до сих пор пользуются спросом. В наши дни карбидная лампа используется в тех случаях, когда необходим мощный автономный источник света, а подвод линии электропередачи или автономная энергетическая установка являются экономически невыгодными в данных конкретных условиях. Например, карбидные лампы используются на отдаленных маяках, судах, бакеках.

Карбидные лампы до сих пор незаменимы для спелеологов. Туристы, альпинисты, спелеологи — наиболее активные потребители карбидных ламп.

Современная карбидная лампа, используемая спелеологами, карбидка, состоит из разделенного на две части



бачка (генератора), где на куски карбида в одном отсеке с регулируемой скоростью капает из второго отсека вода, и собственно горелки, соединенной с генератором гибким шлангом, подающим ацетилен. Горелка крепится на каске и состоит из форсунки и отражателя. Как правило, газ поджигается пьезоэлементом.

Разумеется, технический прогресс вытесняет использование карбидных ламп, заменяя их на светодиодные и LED-лампы.

6.3.3. Крекинг природного газа

Крекинг (от *англ.* crack — расщеплять) — это процесс расщепления углеводородов, содержащихся в нефти, в результате которого образуются углеводороды с меньшим числом атомов углерода в молекуле.

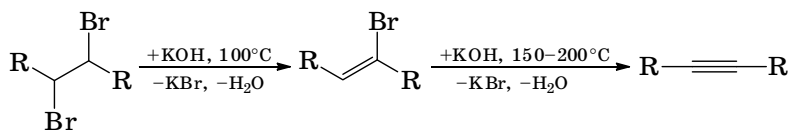
Электрокрекинг проводят, пропуская метан с большой скоростью между двумя металлическими электродами при температуре 1500–1600°C. С химической точки зрения метод аналогичен методу пиролиза, отличаясь лишь технологическим и аппаратным исполнением.

Термоокислительный крекинг подразумевает частичное окисление метана за счет теплоты, образующейся при его сгорании:

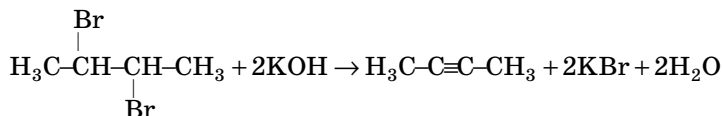


6.3.4. Дегидрогалогенирование алкил- и алкенилгалогенидов

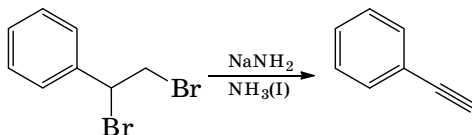
Алкины можно получить действием спиртового раствора щелочи на дигалогенопроизводные алканов. При этом происходит отщепление галогеноводорода (реакция дегидрогалогенирования):



Например, таким способом получают бут-2-ин из 2,3-дибромбутана:

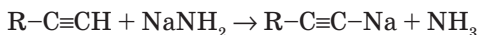


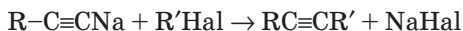
В качестве реагента используют также амид натрия в жидком аммиаке:



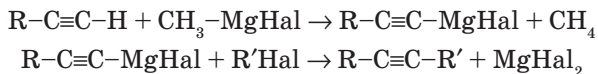
6.3.5. Алкилирование алкинов

Введение заместителей в молекулу алкина проводят, как правило, через стадию получения ацетиленидов:





Распространенным в органическом синтезе методом является использование реакции Гриньяра:

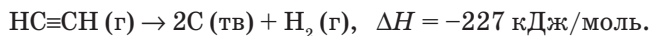


6.4. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Температуры плавления и кипения алкинов сходны с аналогичными физическими константами соответствующих алканов и алкенов и закономерно увеличиваются с ростом числа углеродных атомов в цепи. В обычных условиях этин, пропин и бут-1-ин — газы, бут-2-ин кипит при 27°C, высшие алкины — жидкости. Начиная с C₁₇, алкины являются кристаллическими веществами.

Сравнение физических свойств алкинов со свойствами алканов и алкенов показывает, что наличие тройной связи в цепи приводит к относительному повышению плотности и температур кипения и плавления. Подобно алканам и алкенам, алкины нерастворимы в воде, но растворимы в неполярных органических растворителях.

Этин является одним из немногих углеводородов с положительной стандартной энтальпией образования ($\Delta H_f^0 = 227$ кДж/моль). По этой причине обратная реакция — реакция разложения этина на C и H — является термодинамически выгодной:



При определенных условиях этин может разлагаться со взрывом, особенно в жидком состоянии. Он может взрываться от удара, при нагревании или при сжатии при комнатной температуре. Струя этина, выпущенная на открытый воздух, может загореться от малейшей искры, в том числе от разряда статического электричества с пальца руки. Все это требует особых мер предосторожности при работе с этим углеводородом. Для хранения этина используются специальные баллоны, заполненные пористым материалом, пропитанным ацетоном.

Сгорание этина характеризуется очень высокими температурами пламени. Так, при сгорании в атмосфере кислорода температура пламени достигает 3150°C. Поэтому кислородно-ацетиленовое пламя (температура «ядра» 2621°C) используется для сварки металлов.

6.5. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Реакционная способность алкинов в целом превышает химическую активность соответствующих алкенов. Высокая степень ненасыщенности алкинов, наличие двух π -связей в их молекулах является причиной их активности в реакциях присоединения различных типов: электрофильного, нуклеофильного, радикального. При этом поэтапный разрыв π -связей объясняет возможность присоединения первоначально одной молекулы реагента, а затем второй.

Алкины активно участвуют в реакциях электрофильного присоединения: галогенировании, гидрогалогенировании, гидратации, карбонилировании и др. Реакции этого типа катализируются кислотами.

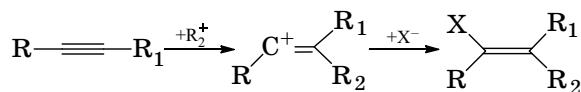
В случае реакций с участием несимметрично замещенных алкинов и несимметричных реагентов выполняется *правило Марковникова*. Исключением являются реакции присоединения, происходящие по радикальному механизму.

К реакциям нуклеофильного присоединения с участием алкинов относятся: присоединение спиртов с образованием алкенильных эфиров (*реакция Фаворского*), присоединение аммиака и аминов с образованием иминов и др. Эти реакции катализируются щелочами.

Не менее распространены в химии алкинов реакции димеризации, полимеризации, циклизации и изомеризации.

6.5.1. Реакции электрофильного присоединения

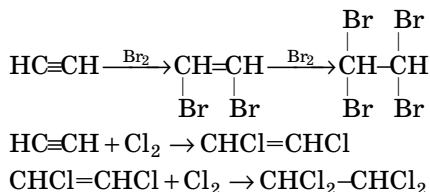
Реакция инициируется атакой электрофила R_2^+ , приводящей к образованию карбокатиона, который затем присоединяет частицу реагента X^- :



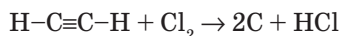
Реакция катализируется кислотами.

Реакция с галогенами

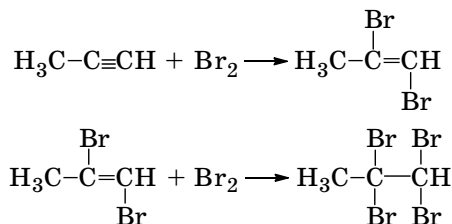
Реакция электрофильного присоединения галогенов — дихлора или диброма — происходит в присутствии катализаторов — хлорида алюминия или хлорида железа (III). Первоначально присоединяется одна молекула дигалогена с образованием дигалогеналкена, который можно выделить из реакционной смеси. На следующей стадии реакции происходит присоединение галогена по двойной связи и образуется тетрагалогеналкан:



В отсутствие катализатора этин реагирует с дихлором со взрывом, сопровождающимся красным пламенем и облаками черной сажи:

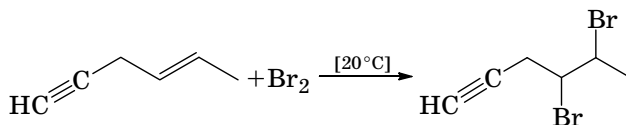


Алкины, как и алкены, обесцвечивают раствор брома в тетрахлорметане. При этом происходит поэтапное присоединение молекулы диброма по тройной $C \equiv C$ связи:



Галогенирование алкинов происходит преимущественно как *транс*-присоединение: на первой стадии процесса образуется *транс*-дибромалкен.

Следует отметить, что присоединение по тройной связи идет труднее, чем по двойной. Это подтверждается реакциями енинов с галогенами, в которых процесс присоединения происходит преимущественно по двойной связи. Так, бромирование гекс-4-ен-1-ина приводит к образованию 4,5-дибромгекс-1-ина:



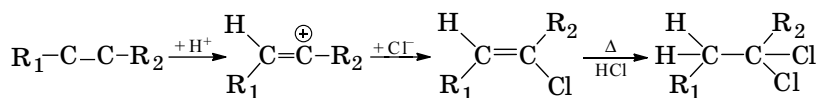
Реакция с галогеноводородами

Электрофильное присоединение галогеноводородов происходит в соответствии с *правилом Марковникова*. В случае реакции этина правило действует на второй стадии реакции:



Данная реакция катализируется солями Hg^{2+} . Образующийся на первой стадии реакции хлорэтен (винилхлорид) может быть выделен из реакционной смеси и использован, например, для проведения реакции полимеризации. Конечным продуктом реакции является 1,1-дихлорэтан.

Для замещенных алкинов реакцию можно представить схемой:

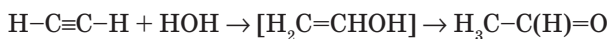


Обе стадии реакции идут в соответствии с *правилом Марковникова*. Как видно из схемы, в результате реакции присоединения образуются *транс*-изомеры.

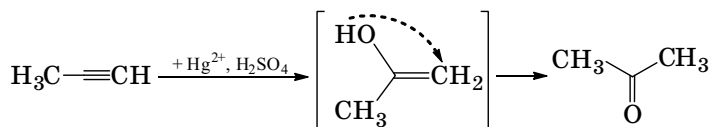
Реакция гидратации

Реакция алкинов с водой носит название *реакции Кучерова*. Гидратация алкинов происходит в присутствии солей ртути Hg^{2+} в сернокислой среде. Первоначально образующийся в результате присоединения HOH (действует *правило Марковникова*) алкенол подвергается перегруппировке с образованием карбонильного соединения.

В случае этина продуктом реакции является этаналь:



Замещенные алкины дают при гидратации кетоны, например пропин гидратируется с образованием пропанона (ацетона):



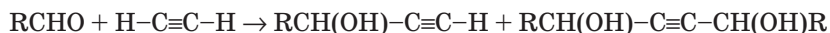
Реакция с циановодородом

Реакция этина с циановодородом в присутствии солей одновалентной меди имеет важное практическое значение, поскольку приводит к акрилонитрилу, одному из важнейших мономеров большой химии:



Реакция этинилирования

Реакцией этинилирования называют присоединение этина или его монозамещенных аналогов к альдегидам или кетонам в присутствии ацетиленида меди Cu_2C_2 . Характерной особенностью таких реакций является сохранение тройной связи в продукте присоединения:



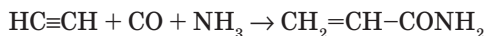
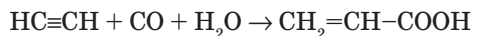
Основным продуктом реакции является алкинол, побочным — алкиндиол.

Реакция карбонилирования

Реакция карбонилирования — введения карбонильной группы (*синтез Рене*) — заключается во взаимодействии алкинов с оксидом углерода (II) и HX , где X : OH , OR , OCOR , NH_2 и другие в присутствии катализатора ($\text{Ni}(\text{CO})_4$ или $\text{Pd}(\text{CO})_4$):

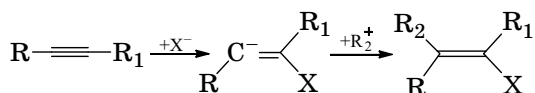


В частности:



6.5.2. Реакции нуклеофильного присоединения

В реакции нуклеофильного присоединения к алкинам атакующей частицей является нуклеофил X^- . На промежуточной стадии реакции образуется карбанион, который затем присоединяет частицу R_2^+ .



Реакция катализируется основаниями.

Реакции винилирования

Данная реакция принадлежит к одному из четырех *синтезов Ренне*.

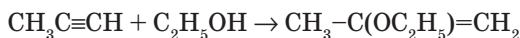
Реакция базируется на взаимодействии этина и его монозамещенных аналогов с органическими соединениями, обладающими функциональной группой с подвижными атомами водорода, например $-\text{OH}$, $-\text{SH}$, $-\text{NH}_2$, $=\text{NH}$, $-\text{CONH}_2$, $-\text{COOH}$. При этом тройная связь $\text{C}\equiv\text{C}$ трансформируется в двойную $\text{C}=\text{C}$ связь (винильную группу).

Реакция со спиртами

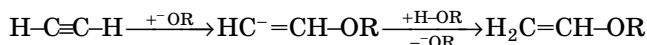
Реакция этина с этанолом при 130–180°C при повышенном давлении и в присутствии алкоголятов в качестве катализатора приводит к образованию винилэтилового эфира:



Аналогичным образом реагируют со спиртами замещенные этины, например:

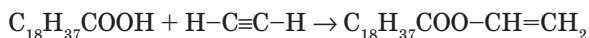


Механизм реакции заключается в первичном нуклеофильном присоединении алкоголят-аниона по тройной углерод-углеродной связи, взаимодействии образующегося карбаниона с молекулой спирта с образованием простого эфира и возвращением алкоголят-аниона:



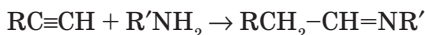
Реакция с карбоновыми кислотами

Если в реакции с алкинами участвует карбоновая кислота, продуктом взаимодействия является сложный эфир. Например, из стеариновой кислоты в присутствии стеарата цинка при температуре 155°C и давлении 1–1,5 МПа образуется виниловый эфир стеариновой кислоты:

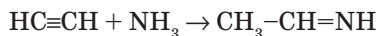


Реакция с аммиаком и аминами

Реакция присоединения первичных аминов к алкинам в присутствии оснований приводит к образованию иминов:

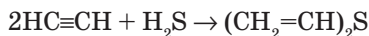


В реакции этина с аммиаком образуется этилиденимин:



Реакция с сероводородом

Реакция этина с сероводородом в сильнощелочной среде (КОН в диметилсульфоксиде) приводит к образованию дивинилсульфида:

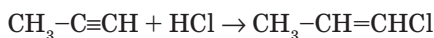


6.5.3. Реакции радикального присоединения

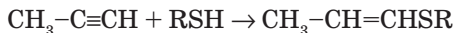
Если реакция присоединения проводится в условиях генерирования свободных радикалов, то процесс идет по радикальному механизму. Примерами могут служить реакции с галогеноводородами и тиолами.

Реакция с галогеноводородами

Радикальное присоединение хлороводорода к алкинам происходит против правила Марковникова:



Реакция с тиолами



Следует обратить внимание: в присутствии оснований реакция идет по нуклеофильному механизму.

Реакция с карбенами

Карбены — нестабильные соединения двухвалентного углерода общей формулой $\text{R}^1\text{R}^2\text{C}$: (два заместителя R^1 и R^2 и электронная пара). Частицы являются нестабильными и обладают очень высокой реакционной способностью.

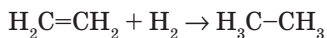
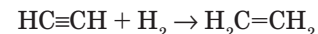
Присоединение простейшего карбена CH_2 : по тройной связи алкена приводит на первой стадии к образованию производных циклопропена, а затем и к производным бициклобутана:



6.5.4. Реакции гидрирования

Гетерогенное гидрирование

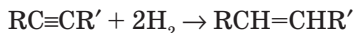
В ходе каталитического гидрирования алкинов происходит присоединение молекул диводорода по тройной связи:



Подбирая подходящие катализаторы, можно приостановить реакцию на стадии алкенов.

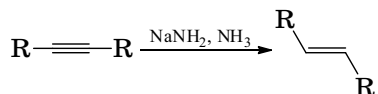
Этин может быть прогидрирован при комнатной температуре в присутствии некоторых металлических катализаторов (палладия или платины). Менее эффективные катализаторы (например, никель) требуют повышения температуры гидрирования до 150°C .

Гидрирование замещенных алкинов протекает, как правило, нестереоселективно — образуется смесь *цис*- и *транс*-изомерных алкенов. Стереоселективный синтез можно провести, используя модифицированные катализаторы, например Pd/PbO/CaCO_3 (катализатор Линдлара) или Pd/BaSO_4 в пиридине. В этом случае осуществляется стереоспецифичный синтез *цис*-изомера:

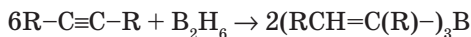


Гомогенное гидрирование

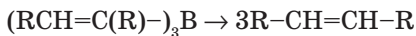
Стереоселективное восстановление тройной связи можно осуществлять с помощью различных реагентов, например натрия или лития в жидком аммиаке или в этиламине. Можно использовать также алюмогидрид лития в тетрагидрофуране. При этом происходит преимущественное образование *транс*-изомера:



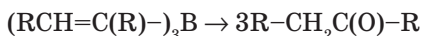
Гидроборирование алкинов происходит по аналогии с реакцией алкенов с гидридами бора, т. е. через их присоединение по тройной связи «углерод — углерод». Алкины присоединяют диборан против правила Марковникова. При этом образуются *цис*-алкенилбораны:



Полученный продукт представляет большую синтетическую ценность, так как позволяет получить соответствующие *цис*-алкены простым действием уксусной кислоты:



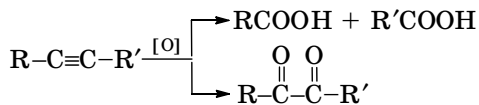
или альдегиды и кетоны реакцией с пероксидом водорода:



6.5.5. Реакции окисления

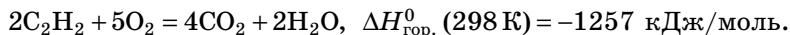
Алкины менее активны в реакциях окисления, чем алкены. Для их окисления приходится использовать довольно сильные окислители, например озон или перманганат калия в слабощелочной или нейтральной среде.

Если проводить процесс окисления в мягких условиях, можно получить в качестве продуктов реакции карбонильные соединения. В жестких условиях при использовании сильных окислителей происходит деструкция с образованием соответствующих карбоновых кислот:



6.5.6. Реакция горения

Полное сгорание алкинов приводит к образованию диоксида углерода и воды. Тепловые эффекты этих процессов весьма значительны. Так, горение этина в кислороде сопровождается выделением 1257 кДж в расчете на 1 моль алкина:

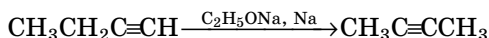


Сгорание этина на воздухе оказывается неполным и сопровождается ярким пламенем в связи с образованием мелких углеродных частиц.

6.5.7. Изомеризация

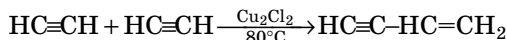
Изомеризация алкинов происходит под действием щелочных металлов или их алкоголятов и сопровождается миграцией тройной связи или с образованием двух двойных.

Так, изомеризация бут-1-ина приводит к бут-2-ину:

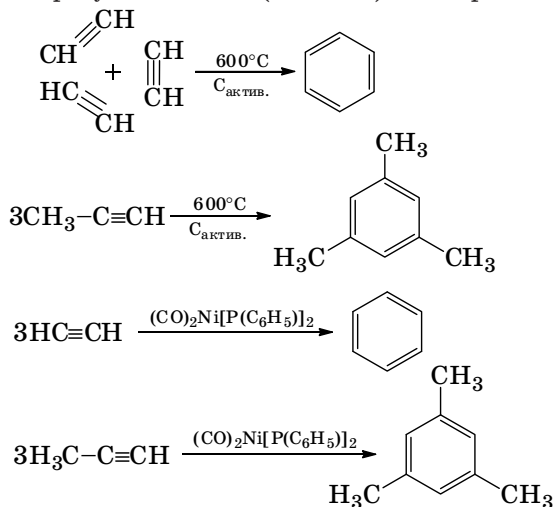


6.5.8. Реакции димеризации, тримеризации, полимеризации

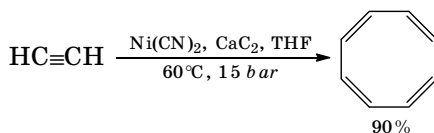
В присутствии солянокислого раствора хлорида меди (I) и хлорида аммония ацетилен способен димеризоваться в винилацетилен (бут-1-ен-3-ин):



Алкины вступают в реакцию тримеризации, протекающую в присутствии катализаторов. При этом образуются бензол (из этина) и его производные:



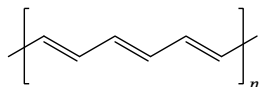
При использовании в качестве катализатора цианида никеля (II) и в качестве растворителя тетрагидрофурана происходит тетрамеризация этина с образованием 1,3,5,7-циклооктатетраена (реакция Пенне):



В присутствии катализатора Циглера — Натта ацетилен полимеризуется с образованием полиена с сопряженными двойными связями:



Этот полимер, называемый *полиацетиленом*, при комнатной температуре существует в *транс*-форме:



и относится к классу проводящих органических полимеров. Полиацетилен демонстрирует электропроводность около 10^{-9} См/см, она может быть повышена с помощью легирования (например, введением AsF_5 или Na) до величины проводимости, сопоставимой с проводимостью металлов.

Немного истории. Еще в 1950 г. на примере полициклических ароматических соединений было установлено, что органические соединения могут обладать токопроводностью. Органические проводники периодически обсуждались в научной

печати и находились под особым вниманием научной общественности в связи с прогнозированием у них сверхпроводимости.

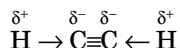
Нобелевская премия 2000 г. была присуждена Алану Хигеру, Алану Мак-Диармиду и Хидэки Сиракаве за открытие и развитие проводящих полимеров. Еще в 1977 г. эта группа ученых опубликовала результаты своих исследований, касающихся высокой проводимости окисленного йодолегированного полиацетилена. Впоследствии они изучили структуры и механизма проводимости в органических проводниках, а также разработали методы получения органических полимерных материалов, электропроводность которых сравнима с электропроводностью металлов.

В результате окислительной поликонденсации ацетиленов образуются карбины — линейный полимер углерода, кристаллическая структура которого построена из прямолинейных макромолекул полиинов ($-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\dots$) или кумуленового ($=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\dots$) типов. Атомы углерода в карбине находятся в *sp*-гибридном состоянии.

Карбин считают третьей (после алмаза и графита) аллотропной модификацией углерода. Он представляет собой мелкокристаллический порошок черного цвета (плотность около 1,9 г/см³). Карбин обладает полупроводниковыми свойствами, причем под воздействием света его проводимость значительно возрастает. На этом свойстве основано практическое применение этого полимера в фотоэлементах.

6.5.9. Кислотные свойства

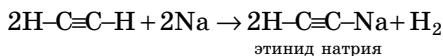
Алкины типа $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ (алкины с концевой тройной связью) являются $\text{C}-\text{H}$ -кислотами, более сильными, чем аммиак и алкены, но более слабыми, чем спирты. Причиной слабых кислотных свойств алкинов является смещение электронной плотности в сторону более электроотрицательного атома углерода в их молекулах:



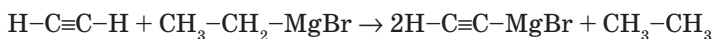
В результате такого смещения атомы водорода приобретают повышенную подвижность, что проявляется в их способности замещаться на атом металла. В результате образуются алкиниды металлов.

Реакция с металлами и ионами металлов

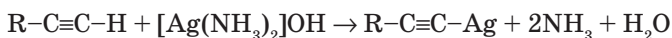
Взаимодействие металлического натрия с этином в жидком аммиаке происходит по схеме:



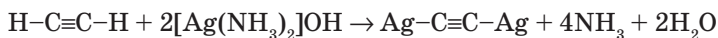
Реакция Гриньяра с алкинами дает возможность получить их магнийорганические производные, обладающие широкими синтетическими перспективами для последующих превращений:



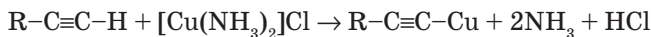
Действие аммиачного раствора оксида серебра на алкины с концевой тройной связью ($\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$) приводит к образованию алкинидов серебра:



В случае этина в результате этой реакции выпадает белый осадок дизамещенного производного (диацетиленида):



Водно-аммиачный раствор хлорида меди (I) дает с алкинами алкиниды меди:



Узнайте больше. Ацетилениды тяжелых металлов — довольно нестабильные химические соединения, при незначительных внешних воздействиях (удар, трение) разлагаются со взрывом. Особенно это характерно для ацетиленидов серебра Ag_2C_2 ($\text{Ag}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ag}$) и меди Cu_2C_2 . Сильнейшими взрывчатыми способностями обладают также ацетиленид ртути и особенно ацетиленид золота.

Этими свойствами продиктовано применение ацетиленидов в качестве иницирующих взрывчатых веществ.

Ацетилениды магния, натрия, лития используют в органическом синтезе для введения этинильной группы.

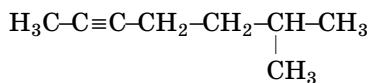
Многие алкиниды в ходе реакции образуют окрашенные осадки. Например, пропинид серебра представляет собой осадок белого цвета, пропинид меди (I) — осадок желтого цвета, диацетиленид меди (I) — осадок красного цвета. По этой причине взаимодействие алкинов с аммиаками серебра или одновалентной меди является качественной реакцией на наличие концевой тройной связи.

6.6. ПРИМЕНЕНИЕ

Из всех ацетиленовых углеводородов важное промышленное значение имеют ацетилен и винилацетилен, которые являются важнейшим химическим сырьем. Ацетиленовая сварка, получение синтетических волокон, синтетических каучуков — далеко не полный перечень направлений промышленного использования ацетилена.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПИЧНЫХ ЗАДАНИЙ

1. Дайте название углеводороду, структурная формула которого имеет вид:



1) Наиболее длинная цепь, в состав которой входит тройная связь, состоит из семи атомов углерода \Rightarrow гепт-;

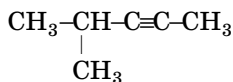
2) нумерация углеродных атомов должна производиться слева направо, так как в этом случае номера атомов углерода, соединенных тройной связью, являются минимальными;

3) тройная связь исходит от атома номер 2: \Rightarrow 2-ин.

4) у атома углерода номер 6 находится один метильный радикал \Rightarrow 6-метил;

5) отсюда название углеводорода: 6-метилгепт-2-ин.

2. Дайте название углеводороду, структурная формула которого имеет вид:



1) Наиболее длинная цепь, в состав которой входит тройная связь, состоит из пяти атомов углерода \Rightarrow пент-;

2) нумерация углеродных атомов должна производиться справа налево, так как в этом случае номера атомов углерода, соединенных тройной связью являются минимальными;

3) тройная связь исходит от атома номер 2: \Rightarrow 2-ин;

4) у атома углерода номер 4 находится один метильный радикал \Rightarrow 4-метил;

5) отсюда название углеводорода: 4-метилпент-2-ин.

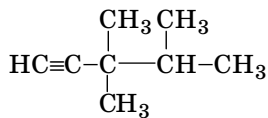
3. Составьте структурную формулу углеводорода, название которого 3,3,4-три-метилпент-1-ин.

1) Пент \Rightarrow наиболее длинная цепь, в состав которой входит тройная связь, состоит из пяти атомов углерода;

2) 1-ин \Rightarrow тройная связь между атомами номер 1 и 2;

3) 3,3,4-триметил \Rightarrow у атома углерода номер 3 находятся два метильных радикала, у атома углерода номер 4 — один метильный радикал.

Исходя из этих рассуждений, структурная формула данного углеводорода имеет вид:



4. Составьте структурную формулу углеводорода, название которого 3,5-диметил-4-этилгекс-1-ин.

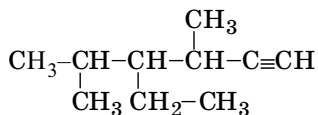
1) Гекс \Rightarrow наиболее длинная цепь, в состав которой входит тройная связь, состоит из шести атомов углерода;

2) 1-ин \Rightarrow тройная связь между атомами номер 1 и 2;

3) 3,5-диметил \Rightarrow у атомов углерода номер 3 и 5 находятся два метильных радикала;

4) 4-этил \Rightarrow у атома углерода номер 4 — один этильный радикал.

Исходя из этих рассуждений, структурная формула данного углеводорода имеет вид:

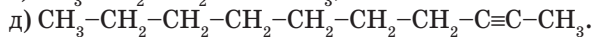
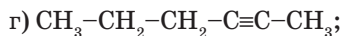
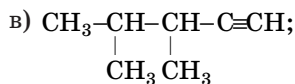
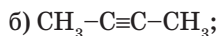


ПОПРОБУЙТЕ РЕШИТЬ САМОСТОЯТЕЛЬНО

1. Нарисуйте структурные формулы 3-метил-4-этил-1-гептина; 4-изопропил-4-трет-бутил-2-децина.

2. Дайте систематические названия алкинам:

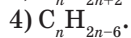
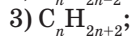
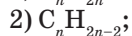
а) $\text{CH}_3-\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$;
|
 CH_3



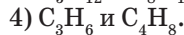
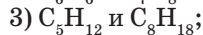
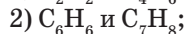
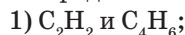
3. Нарисуйте структурные формулы изомеров C_7H_{12} . Дайте каждому из них систематическое название.

ПРОВЕРЬТЕ РЕЗУЛЬТАТИВНОСТЬ СВОЕЙ РАБОТЫ*

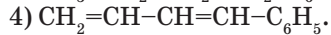
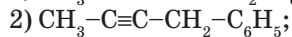
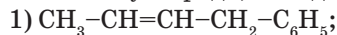
1. Гомологический ряд алкинов отображается общей формулой:



2. Представителями гомологического ряда алкинов являются:



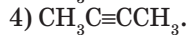
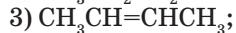
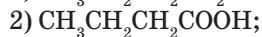
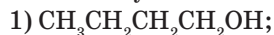
3. Атомы углерода, находящиеся в *sp*-гибридном состоянии, входят в состав:



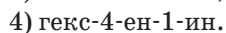
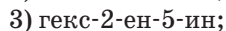
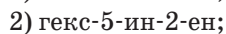
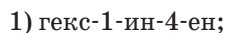
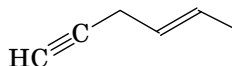
4. К классу алкинов относится:



5. К классу алкинов относится:

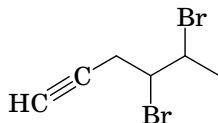


6. Название углеводорода



* Правильные ответы см. в Приложении 1.

7. Название углеводорода



- 1) 2,3-дибромгекс-5-ин;
- 2) 4,5-дибромгекс-1-ин;
- 3) 1-этинил-2,3-дибромбутан;
- 4) 4-этинил-2,3-дибромбутан.

8. Брутто-формуле C_4H_6 соответствует следующее количество изомерных алкинов:

- 1) два;
- 2) три;
- 3) четыре;
- 4) пять.

9. Изомерами 3-метилпент-1-ина являются:

- 1) 3-метилгекс-1-ин и 4-метилгекс-2-ин;
- 2) 4-метилпент-2-ин и 4-метилпент-1-ин;
- 3) гекс-2-ин и пент-2-ин;
- 4) 3-метилбут-1-ин и 3-метилбут-2-ин.

10. Алкины получают из дигалогеналканов при действии на них:

- 1) водного раствора щелочи;
- 2) спиртового раствора щелочи при нагревании;
- 3) разбавленной серной кислоты;
- 4) концентрированной серной кислоты.

11. Действием спиртового раствора щелочи на 2,3-дибромбутан можно получить:

- 1) пропин и метан;
- 2) этин и этан;
- 3) бут-2-ин;
- 4) бут-1-ин.

12. Наиболее характерны для алкинов реакции:

- 1) замещения;
- 2) присоединения;
- 3) разложения;
- 4) изомеризации.

13. При пропускании этина над нагретым до 600°C активированным углем образуется:

- 1) этен;
- 2) бензол;
- 3) толуол;
- 4) ацетон.

14. С аммиачным раствором оксида серебра взаимодействует:

- 1) бут-2-ин;
- 2) гекс-3-ин;
- 3) 3-метилбут-1-ин;
- 4) 4-метилпент-2-ин.

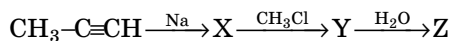
15. Алкинид может быть получен действием аммиачного раствора оксида серебра на:

- 1) $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-CH}_3$;
- 2) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C}\equiv\text{C-CH}_3$;
- 3) $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{CH}$;
- 4) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C}\equiv\text{C-CH}_2\text{-CH}_3$.

16. При каталитической гидратации пропина образуется:

- 1) этаналь;
- 2) пропаналь;
- 3) пропановая кислота;
- 4) пропанон.

17. В схеме превращений



продукт Z называется:

- 1) бут-2-ен-2-ол;
- 2) бутан-2-он;
- 3) пропаналь;
- 4) пропан-1-ол.

18. Продуктом реакции М. Кучерова с каким алкином является 3-метилпентан-2-он?

- 1) с 4-метил-пент-2-ином;
- 2) с гекс-3-ином;
- 3) с 3-метилпент-1-ином;
- 4) с гекс-1-ином.

19. При жестком окислении какого алкина образуется смесь пропановой и этановой кислот?

- 1) Пент-1-ина;
- 2) 3-метилбут-1-ина;
- 3) гекс-1-ина;
- 4) пент-2-ина.

20. Углеводород C_5H_8 , который обесцвечивает бромную воду, взаимодействует с аммиачным раствором оксида серебра, а при гидратации дает 3-метилбутан-2-он, называется:

- 1) пент-1-ин;
- 2) 3-метилбут-1-ин;
- 3) пент-2-ин;
- 4) бут-1-ин.

21. Углеводород C_8H_{14} , который обесцвечивает бромную воду, не взаимодействует с аммиачным раствором оксида серебра, а при гидратации дает 2,5-диметилгексан-3-он, называется:

- 1) 4,4-диметилгекс-1-ин;
- 2) 2,5-диметилгекс-3-ин;
- 3) 3,4-диметилгекс-1-ин;
- 4) 4,5-диметилгекс-2-ин.

22. Укажите соответствие между реагентами и продуктами их реакции с пропином:

- | | |
|-------------------------------|----------------------------|
| 1) $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$; | а) $CH_3C(CN)=CH_2$; |
| 2) HCN ; | б) $CH_3CH_2CH_3$; |
| 3) HCl, Hg^{2+} ; | в) $CH_3C(Br_2)CH(Br_2)$; |
| 4) H_2 ; | г) $CH_3-C\equiv C-Ag$; |
| 5) Br_2/CCl_4 ; | д) $CH_3CCl_2CH_3$; |
| 6) H_2O, H_2SO_4, Hg^{2+} ; | е) $CH_3C(O)CH_3$; |
| 7) $[Ag(NH_3)_2]OH$. | ж) $CH_3COOH + CO_2$. |

АРЕНЫ

Краткие теоретические положения. *Арены* — ароматические соединения — циклические органические соединения, имеющие ароматическую π -электронную систему.

Названия бензоидных аренов образуются из базового слова «бензол» и указания названий заместителей и их положения в ароматическом ядре.

Тип гибридизации атомов углерода: sp^2 .

Характер химических связей: делокализация электронной плотности.

Гомологический ряд аренов: C_nH_{2n-6} .

Простейший представитель класса — бензол (C_6H_6).

Изомерия положения заместителей в бензольном ядре, структурная изомерия углеводородных радикалов.

Химическая активность — несмотря на ненасыщенность, преобладают реакции замещения, а не присоединения как следствие повышенной устойчивости ароматической системы.

Химические реакции, характерные для аренов:

- 1) электрофильное замещение (преобладает);
- 2) присоединение;
- 3) окисление.

Ориентанты I рода: электронодонорные заместители (алкилы, NH_2 -, HO -, галогены) — направляют замещение в *орто*- и *пара*-положения.

Ориентанты II рода: электроакцепторные заместители (NO_2 -, $-COOH$, $-SO_3H$, $-NH_3^+$) — направляют замещение в *мета*-положение.

Бензол и другие ароматические углеводороды значительно отличаются по свойствам от сопряженных полиенов, поэтому их выделяют в особый класс органических соединений, называемых *аренами*.

Первоначально термин «ароматический» использовался применительно к природным веществам, обладающим характерным ароматным запахом. Как правило, в их состав входило бензольное кольцо, поэтому термин стали применять к любым производным бензола.

Сегодня термин «ароматический» имеет гораздо более широкое значение и совсем не связан с запахом веществ.

Характерными особенностями ароматических соединений являются:

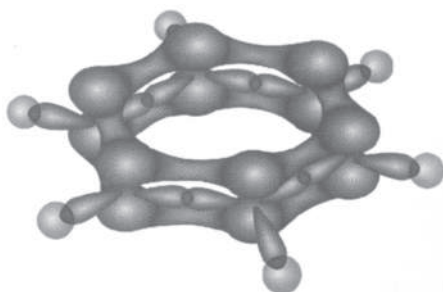
1) специфическая электронная структура: атомы, образующие ароматическую систему, лежат в одной плоскости, над и под этой плоскостью находятся облака π -электронов, образующиеся в результате сопряжения двойных связей (см. Модуль 1);

2) наличие кольцевого магнитного тока в молекуле, который можно наблюдать экспериментально;

3) подчинение *правилу Хюккеля* (для большинства ароматических систем): ароматичной считается система, содержащая в кольце $4n + 2$ π -электронов (где $n = 0, 1, 2, \dots$). Система, содержащая $4n$ электронов, является антиароматичной. В ряде случаев общее число π -электронов не соответствует правилу Хюккеля (например, фенален, пирен, коронен);

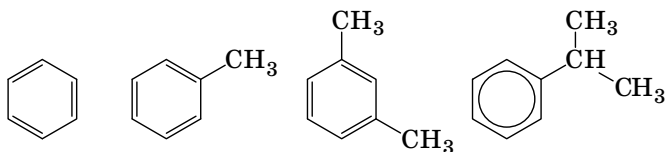
4) преобладание в химических свойствах реакций замещения, а не присоединения, присущих алкенам (например, бензол, в отличие от алкенов, не обесцвечивает бромную воду или раствор перманганата калия);

5) косвенные химические признаки большей энергетической выгодности ароматического состояния по сравнению с системой несопряженных двойных связей, например циклогексадиен легко дегидрируется до бензола, двух- и трехатомные фенолы существуют преимущественно в форме спиртов, а не кетонов и т. д.

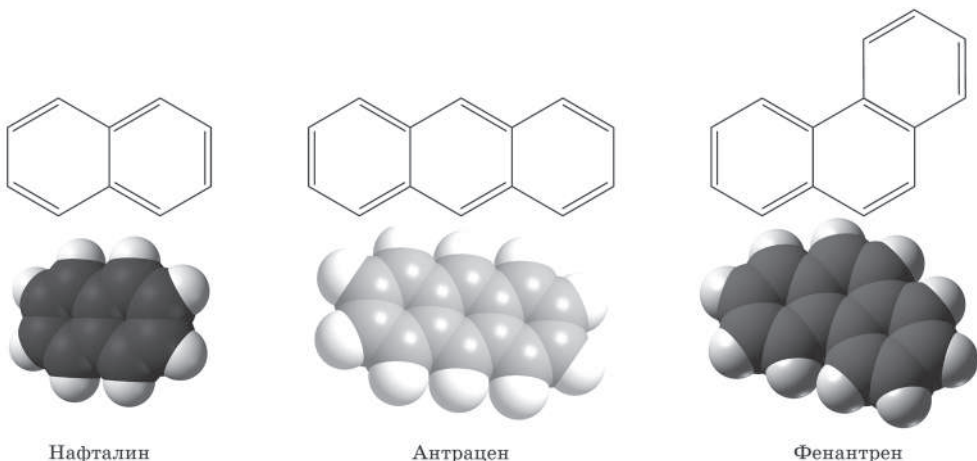


7.1. КЛАССИФИКАЦИЯ

Ароматические углеводороды подразделяются на бензоидные и небензоидные. К *бензоидным* относится сам бензол, замещенные бензолы, например толуол, ксилол, кумол:



и многоядерные ароматические углеводороды, в которых бензольные кольца сконденсированы в единую циклическую систему, важнейшими представителями которых являются нафталин, антрацен и фенантрен:

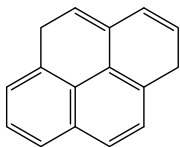


Нафталин

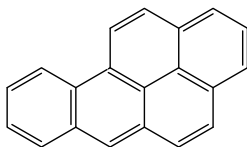
Антрацен

Фенантрен

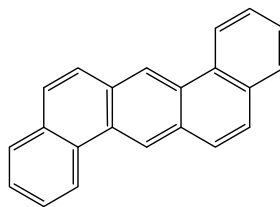
а также многоядерные ароматические углеводороды с большим числом бензольных ядер:



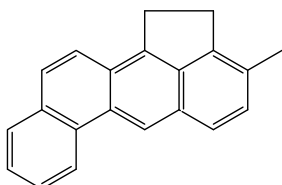
пирен



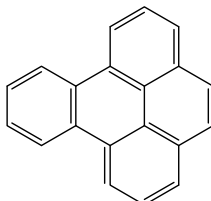
бензо(а)пирен



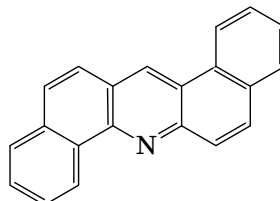
дибенз(а, h)антрацен



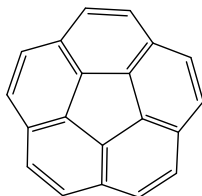
метилхолантрен



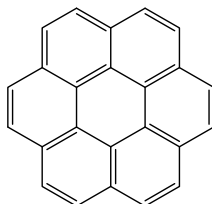
бензо(е)пирен



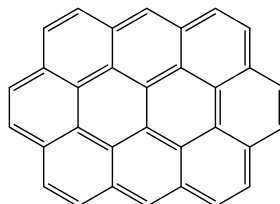
дибенз(а, h)акридин



коранулен



коронен



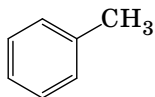
овален

Немного истории. В 1651 г. немецкий химик Иоганн Глаубер впервые описал в своей книге «Furni novi philosophici» бензолсодержащие смеси, образующиеся в результате перегонки каменноугольной смолы. Майкл Фарадей выделил бензол из конденсата светильного газа, получаемого коксованием угля, и охарактеризовал его как индивидуальное вещество в 1825 г. Чуть позже (1833) бензол был получен при сухой перегонке кальциевой соли бензойной кислоты немецким физикохимиком Эйльгардом Митчерлихом. Именно после этого получения вещество стали называть бензолом. Им же была установлена точная молекулярная формула бензола — C_6H_6 .

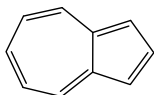


Циклическая структура бензола была предложена немецким химиком Фридрихом Августом Кекуле в 1865 г. Одна из исторических версий гласит, что Ф. Кекуле представлял в своем воображении бензол в виде змеи из шести сочленений, симболизирующих атомы углерода. Идея же о цикличности соединения пришла ему во сне, когда воображаемая змея укусила себя за хвост. Кекуле удалось наиболее полно для того времени описать свойства бензола.

Толуол (от *исп.* tolu — толуанский бальзам) — метилбензол, бесцветная жидкость с характерным запахом. Впервые получен П. Ж. Пеллетье в 1835 г. при перегонке сосновой смолы. В 1838 г. выделен А. Девилем из бальзама, привезенного из города Толу в Колумбии, в честь которого получил свое название.



Небензоидные ароматические соединения не содержат бензольного ядра, например азулен ($C_{10}H_8$, изомер нафталина) — бицикло[5.3.0]декапентаен — содержит конденсированную систему из 5- и 7-членных циклов:



Узнайте больше. Ароматические соединения можно классифицировать более детально по числу π -электронов.

1. *Системы с 2 π -электронами:* производные катиона циклопропенилия и дикатиона циклобутадиена;

2. *Системы с 6 π -электронами:*

1) бензол и его гомологи;

2) циклопентадиенил-анион;

3) циклогептатриенил-катион;

4) дианион циклобутадиена, дикатион циклооктатетраена;

5) пяти- и шестичленные циклы, содержащие один или несколько гетероатомов, обычно азота, кислорода или серы. Наиболее известны среди них пиррол, фуран, тиофен, пиридин.

3. *Системы с 10 π -электронами:*

1) нафталин;

2) азулен;

3) дианион циклооктатетраена, анион циклононатетраена, азонин, 1,6-замещенные-[10]-аннулены (мостиковые);

4) индол, хинолин, изохинолин, хиназолин, хиноксалин, другие системы, основанные на бензольном кольце, конденсированном с другим кольцом, в котором находится гетероатом;

5) хинолизин, пирролизидин, пурин, птеридин (их аналоги) — бициклические производные пиррола, пиридина и т. д. Содержат атомы азота (реже — кислорода в точке сопряжения либо несколько гетероатомов в обоих кольцах).

4. *Системы с 14 π -электронами:*

1) полицины: антрацен, фенантрен, фенален, тетрацен;

2) [14]-аннулены и его мостиковые вариации (транс-15,16-диметилгидропирен, син-1,6:8,13-бисоксидо[14]аннулен); дегидро[14]аннулен.

5. *Системы с более чем 14 π -электронами:*

1) 18-аннулен, кекулен;

2) коронен — ароматически полициклический углеводород, содержащий 24 π -электрона, что означает по правилу Хюккеля его антиароматичность, однако π -электронная система коронена состоит из двух концентрических колец, содержащих 18 (внешнее) и 6 (внутреннее) электронов.

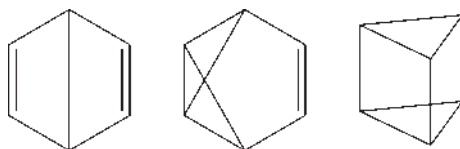
Гомоароматические системы. Один из атомов кольца, которое не может расположиться в плоскости, резко выведен из этой плоскости, сохраняет sp^3 -гибридизацию и не участвует в сопряжении. Так, при растворении циклооктатраена в серной кислоте образуется гомотропилиевый ион. Аналогичную структуру имеет трисгомоциклопропенильный катион.

Сидноны и другие мезоионные соединения. Относительно принадлежности сиднонов к ароматическим соединениям единого мнения в научном мире пока нет, хотя единственный протон, связанный с атомом углерода, вступает во многие реакции, характерные для аренов (нитрование, сульфирование, хлорирование, меркурирование и т. д.), а сам сиднон содержит циклическую систему π -орбиталей.

Спироароматические системы, например [4,2]спирарен.

Родоначальником класса аренов является бензол. Бензол имеет плоскую циклическую структуру, построенную из шести атомов углерода, находящихся в состоянии sp^2 -гибридизации.

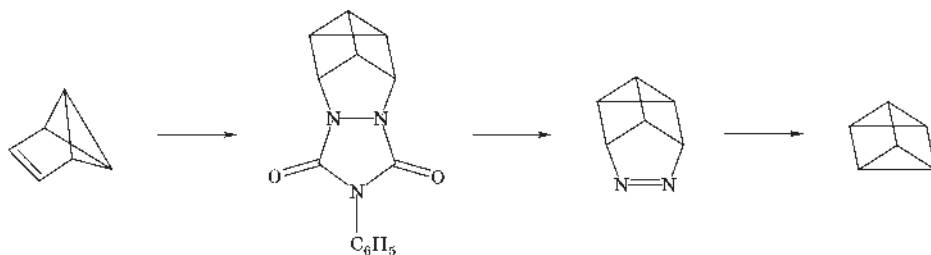
Узнайте больше. Валентными изомерами бензола являются бицикло[2.2.0]гекса-2,5-диен (бензол Дьюара), призма (бензол Ладенбурга) и бензвален:



Джеймс Дьюар (1842–1923) смоделировал соответствующую структуру еще в 1867 г., демонстрируя устройство, состоящее из стержней и шариков, с помощью которого можно конструировать модели органических молекул. Бензол Дьюара оставался гипотетическим, «бумажным» изомером вплоть до 1962 г., когда американцы Э. Э. ван Тамелен и С. П. Паппас синтезировали его трет-бутильное производное. Полученная бесцветная жидкость при нагревании до 200°C в течение 15 мин превращалась в исходное соединение — производное бензола, имеющее три трет-бутильных радикала в ароматическом ядре.

Бензвален был получен в 1967 г. при облучении бензола в жидкой фазе УФ-светом группой американских химиков под руководством К. Э. Вильцбах.

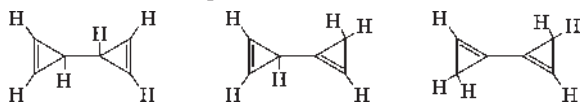
Структура призмана была предложена немецким химиком Альбертом Ладенбургом (1842–1911) для описания структуры бензола, поэтому призма называют бензолом Ладенбурга. Этот углеводород был синтезирован в 1973 г. американцами Т. Кацем и Н. Эктон из азопроизводного бензвалена с небольшим выходом (1,8%):



Призма довольно устойчив при комнатной температуре. При нагревании медленно изомеризуется в бензол.

К изомерам бензола можно отнести и бициклопроп-2-енилы с разным положением двойных связей в трехчленном цикле. В 1989 г. сотрудникам Хьюстонского

университета (штат Техас, США) У. Э. Биллупсу и М. М. Хейли удалось синтезировать все три возможных бициклопроп-2-енила:



Экспериментально установлено, что все шесть углерод-углеродных связей в бензоле имеют одинаковую длину (1,397 Å). Ранее (см. Модуль 1) была рассмотрена электронная структура бензола: все *p*-орбитали атомов углерода входят в единую π -электронную систему, электронная плотность делокализована (рис. 7.1а).

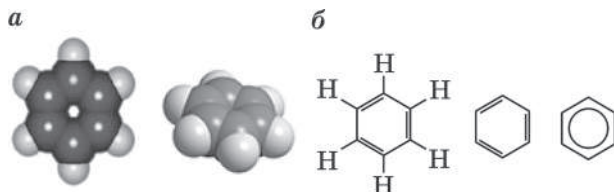


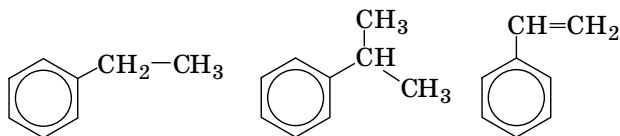
Рис. 7.1
Модели Бриглеба — Стьюарта (а) и
структурные формулы (б) бензола

Другими словами, чередования одинарных и двойных связей в молекуле бензола нет. Поэтому наиболее корректной формой изображения структурной формулы бензола является третья среди представленных на рисунке 7.1б: шестиугольник, в который вписана окружность, символизирующая замкнутую π -электронную систему. Такое изображение молекулы бензола, подчеркивающее отсутствие фиксированных двойных связей и наличие единого электронного облака, охватывающего все шесть атомов углерода цикла, было предложено Лайнусом Полингом. Однако в тех случаях, когда вопрос о распределении электронной плотности в молекуле бензола не столь важен (например, в уравнениях реакций) на практике чаще всего используют обычную формулу с чередующимися двойными и одинарными углерод-углеродными связями (т.е. формулу циклогекса-1,3,5-триена), предложенную Фридрихом Августом Кекуле.

7.2. НОМЕНКЛАТУРА

Бензоидные ароматические углеводороды являются замещенными бензолами. Заместители могут быть алкильными, алкенильными, алкинильными и арильными группами. Алкилзамещенные бензолы образуют гомологический ряд C_nH_{2n-6} .

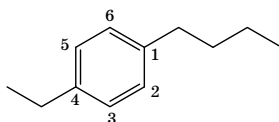
Название таких углеводородов строится из названия заместителей (с указанием их положения в бензольном ядре) и корневого слова «бензол». Например, углеводороды



имеют названия этилбензол, изопропилбензол (кумол), этинилбензол (винилбензол, стирол).

Углеводородный радикал самого бензола (C_6H_5-) называется фенилом. Для него часто используют сокращенное обозначение Ph, а для арильных групп в общем виде — Ar.

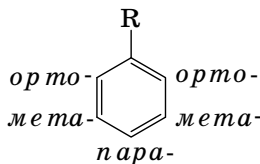
Если заместителей в бензольном ядре несколько, необходимо указать их взаимное положение в бензольном ядре. Понятно, что нумерация углеродных атомов в бензоле может быть произвольной, важно обеспечить минимальные локанты заместителей. В том случае, если возможен выбор между одинаковым набором локантов, то нумерацию начинают с заместителя, стоящего первым по алфавиту, например



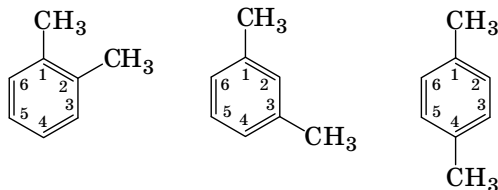
1-бутил-4-этилбензол

Для двух заместителей возможны три варианта их взаимного расположения: 1,2- (заместители при соседних атомах углерода), 1,3- (заместители у атомов углерода, разделенных третьим атомом), 1,4- (заместители у двух противоположно расположенных атомов углерода бензольного кольца).

Цифровое обозначение взаимного положения заместителей можно заменить на буквенное, с использованием префиксов *орто*-, *мета*- и *пара*- (от др.-греч. *ορθός* — прямой, *μετα* — после, через, между, *παρα* — против). Система обозначений здесь такова: 1,2-положение — *орто*, 1,3-положение — *мета*, 1,4-положение — *пара*:

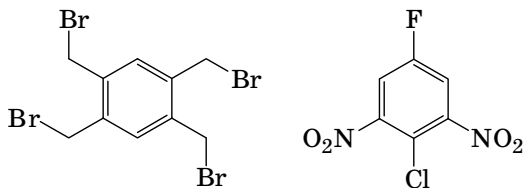


Например, три изомера диметилбензола, различающиеся положением метильных групп в ароматическом ядре и имеющие тривиальные названия ксилолы, называются:



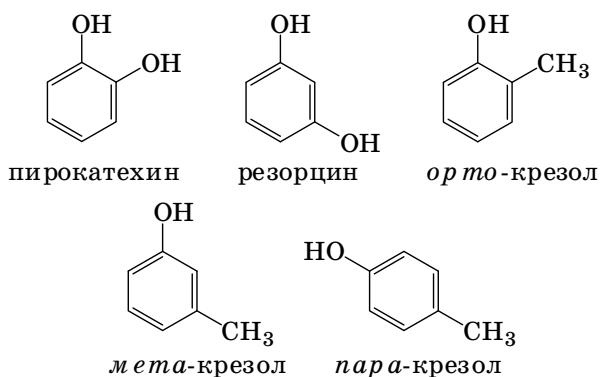
орто-ксилол *мета*-ксилол *пара*-ксилол

При наличии большего, чем два, числа заместителей, остаются в силе все представленные ранее правила номенклатуры. Например, углеводороды



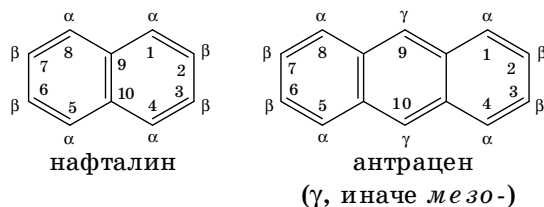
можно назвать 1,2,4,5-тетра(бромметил)бензол и 1,3-динитро-5-фтор-2-хлорбензол (заместители перечислены в алфавитном порядке).

Для многих замещенных бензолов на практике широко используются тривиальные названия, например

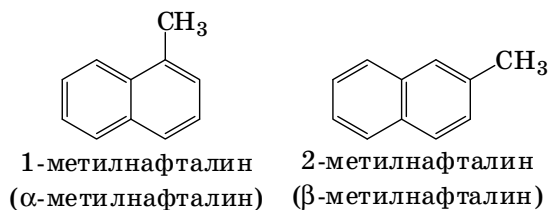


Если ароматическое ядро не является основой названия, то его присутствие в структуре указывают с помощью префикса арильной замещающей группы, например фенил, *n*-толил и т. п.

Общепринятая нумерация атомов в нафталине и антраcene такова:

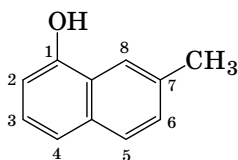


Положения 1 и 2 также обозначают буквами α и β соответственно, например



Положения 1 и 5 в нафталиновом кольце называются *ана*-, положения 2 и 6 — *амфи*-, положения 1 и 8 — *пери*-положениями.

Для нафталина возможны два монозамещенных производных, для антрацена — три, для фенантрена — пять. Например, ароматический углеводород

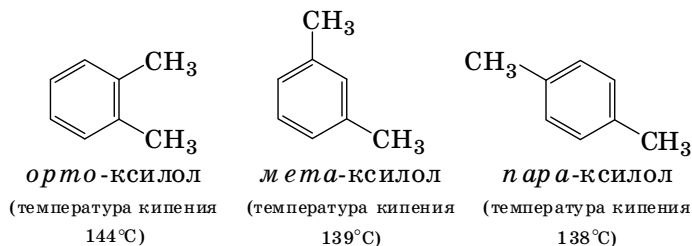


имеет название 1-гидрокси-7-метилнафталин.

7.3. ИЗОМЕРИЯ

Существует единственное ароматическое соединение с молекулярной формулой C_6H_6 — бензол — и только один его ближайший гомолог с формулой C_7H_8 — толуол. Далее для каждого члена ряда может существовать уже несколько изомеров, различающихся положением заместителей в бензольном кольце.

Изомерия ароматических углеводородов связана как с величиной и числом, так и с положением радикалов в бензольном ядре. Так, существуют три изомерных ксилола:



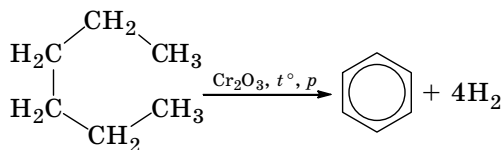
Узнайте больше. Ароматические углеводороды получают в промышленности переработкой бензиновых и лигроиновых фракций нефти в процессе получения бензинов, называемой риформингом. В процессе каталитического риформинга происходят различные химические реакции, в том числе: дегидрирование нафтяных углеводородов в ароматические, изомеризация пятичленных циклоалканов в производные циклогексана, изомеризация *n*-алканов в изоалканы, дегидроциклизация алканов в ароматические углеводороды (ароматизация), дегидрирование алканов в алкены, гидрокрекинг алканов (деструкция под действием диводорода).

7.4. ПОЛУЧЕНИЕ

Поскольку арены достаточно стабильны, они содержатся в значительных количествах в каменном угле и некоторых сортах нефти. Важным источником получения аренов является продукт коксования каменного угля — каменноугольная смола. Переработкой одной тонны каменноугольной смолы можно получить около 3,5 кг бензола, 1,5 кг толуола, 2 кг нафталина. Содержание нафталина в каменноугольной смоле составляет около 10%, в нефти с острова Борнео — 6–7%.

К общим способам получения ароматических углеводородов можно отнести:

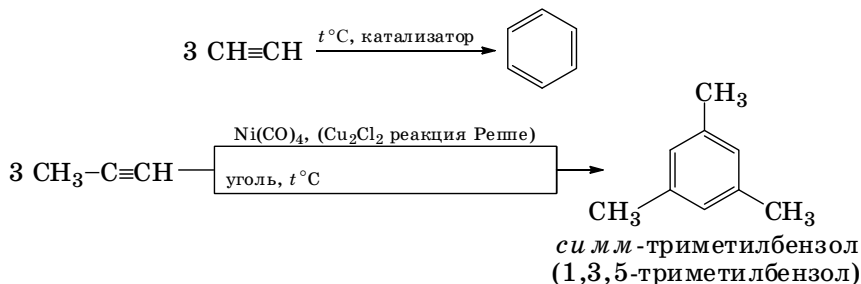
- каталитическую дегидроциклизацию алканов, в процессе которой одновременно происходят дегидрирование (отщепление водорода) и циклизация (замыкание цикла); реакция осуществляется при повышенной температуре с использованием катализатора, например оксида хрома (III):



- каталитическое дегидрирование циклогексана и его производных; в качестве катализатора используется палладиевая чернь или платина при 300°C (метод Н. Д. Зелинского):

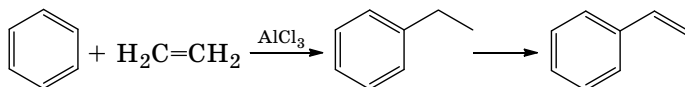


- циклическую тримеризацию этина (ацетилена) и его гомологов над активированным углем при 600°C (метод Н. Д. Зелинского) или Cu_2Cl_2 (реакция Реппе):



- алкилирование бензола галогенопроизводными или алкенами (реакция Фриделя — Крафтса).

Так, с помощью этой реакции из бензола и этена производят этилбензол, дегидрированием которого получают стирол — один из важнейших мономеров большой химии:

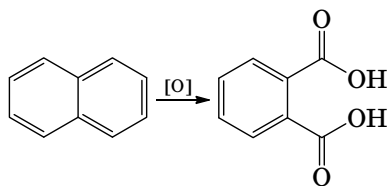


Узнайте больше. Стирол — бесцветная жидкость с крайне неприятным запахом. Обладает хорошей растворимостью в органических растворителях, но практически нерастворим в воде. Сам является хорошим растворителем для полимерных веществ. Практическое применение стирола связано исключительно с полимерной промышленностью. Полимеризацией стирола получают полистирол, его вспененную модификацию — пенопласт. Стиролом модифицируют различные полиэфирсы и пластики АБС (акрилонитрил-бутадиен-стирол) и САН (стирол-акрилонитрил).

Идеальным клеем для изделий из полистирола является сам полистирол: достаточно растворить в стироле полистирольную стружку. Под действием тепла и присутствия активаторов полимеризации клеевой шов достаточно быстро полимеризуется и полностью исчезает, при этом склеиваемые части превращаются в единый монолит.

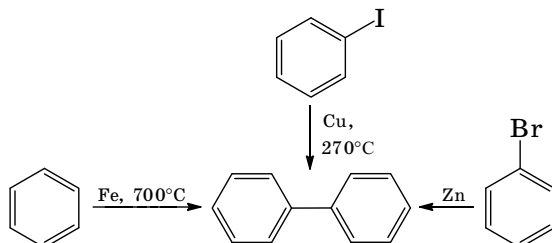
Стирол относится к ядам общетоксического действия, обладает раздражающим, мутагенным и канцерогенным эффектами.

Из аренов дальнейшими химическими превращениями получают их производные. Так, окислением нафталина получают фталевую кислоту:

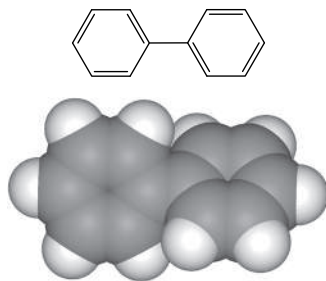


которая широко используется в производстве красителей и глифталевых смол.

Дифенил синтезируют из йодбензола в присутствии металлической меди, из бензола нагреванием до 700°C в присутствии железа в качестве катализатора или из бромбензола *методом Вюрца — Фиттига*:



Узнайте больше. Дифенил представляет собой кристаллическое вещество белого цвета со специфическим запахом. Плавится при температуре $68,93^{\circ}\text{C}$. Растворим в большинстве органических растворителей, но нерастворим в воде.



Присутствует в каменноугольной смоле и нефти. Обладает ингибирующим действием на грибковые культуры, поэтому широко использовался для обработки фруктов (яблок и цитрусов) в целях предотвращения их порчи во время длительной транспортировки и хранения. В настоящее время запрещен в связи с установленной канцерогенностью.





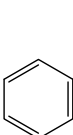

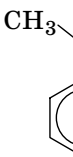
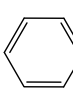

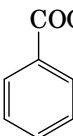
7.5. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Физические свойства моноциклических аренов имеют значительное сходство со свойствами соответствующих по числу атомов углерода алифатических углеводородов.

Как правило, ароматические соединения — твердые или жидкие вещества. Бензол представляет собой бесцветную жидкость со своеобразным резким запахом. Его

температура плавления равна $5,5^{\circ}\text{C}$, а температура кипения — $80,1^{\circ}\text{C}$. Подобно ненасыщенным углеводородам, бензол горит сильно коптящим пламенем. С воздухом образует взрывоопасные смеси, хорошо смешивается с эфиром, бензином и другими органическими растворителями. Бензол растворяется в неполярных органических растворителях, но не смешивается с водой: его растворимость в воде при 25°C составляет всего $1,79$ г/л.

7.6. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

	$\text{Br}_2, \text{FeBr}_3$		Бромирование
	$\text{Cl}_2, \text{FeCl}_3$		Хлорирование
	$\text{HNO}_3, \text{H}_2\text{SO}_4$		Нитрование
	Концентрированная H_2SO_4		Сульфирование
	$\text{CH}_3\text{Cl}, \text{H}^+$		Алкилирование
	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2, \text{H}^+$		Алкилирование
	CH_3COCl или $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$		Ацилирование
	H_2 + катализатор (Pt, Pd, Ni или др.)		Гидрирование
	KMnO_4 , оксиды или соли хрома и т. п.		Окисление
	O_2	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	Горение

Повышенная устойчивость ароматической системы обуславливает, несмотря на ненасыщенность, склонность аренов к реакциям замещения, а не присоединения. Их отличительная особенность — устойчивость к окислителям и действию галогенов в обычных условиях.

Для бензола характерны реакции замещения — бензол реагирует с алкенами, хлоралканами, галогенами, азотной и серной кислотами. При этом ароматическая система не нарушается. Реакции разрыва бензольного кольца проходят в жестких условиях — при высоких температуре и давлении.

Наиболее характерны для ароматических углеводородов реакции электрофильного замещения. Они протекают в несколько стадий, на промежуточных стадиях реакции образуются σ - и π -комплексы.

Лимитирующая стадия реакции состоит в атаке электрофила на атом углерода (стадия 1 на рис. 7.2) с образованием промежуточного катиона. Атакующим агентом является либо катион E^+ , либо нейтральная поляризованная молекула. Образование электрофильной частицы происходит при непосредственном участии катализатора ($FeCl_3$, $AlCl_3$, $ZnCl_2$ и т. п.), как это показано ниже на конкретных примерах.

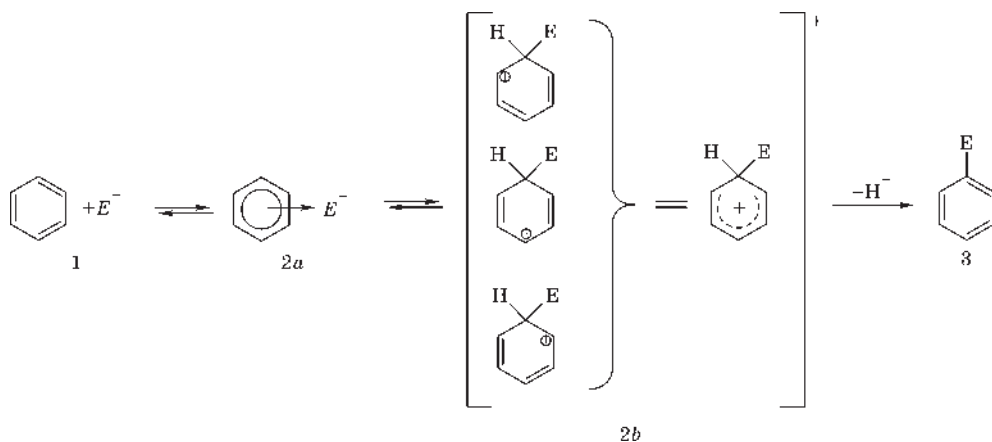
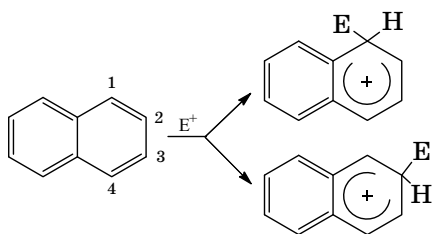


Рис. 7.2
Механизм электрофильного замещения бензола

На первой стадии частица электрофила взаимодействует с ароматической π -электронной системой бензольного кольца, образуется так называемый π -комплекс (стадия 2а на рис. 7.2). На следующей стадии из π -комплекса формируется σ -комплекс, который характеризуется потерей ароматичности: один из атомов углерода образует химическую связь с частицей E , а π -электронная система делокализована уже только на пяти углеродных атомах бензольного ядра (стадия 2б на рис. 7.2).

Далее σ -комплекс теряет протон, ароматичность системы восстанавливается, образуется продукт реакции — продукт замещения атома водорода бензола на радикал E (стадия 3 на рис. 7.2).

Аналогичным образом может быть представлен механизм электрофильного замещения в случае нафталина:

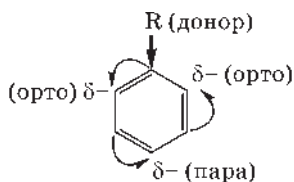


Реакции замещенных бензолов подчиняются *правилам ориентации*.

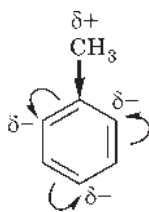
Группы с положительным индуктивным эффектом (+I-эффектом) или положительным мезомерным эффектом (+М-эффектом) повышают электронную плотность бензольного ядра, обуславливают замещение в его *орто*- и *пара*-положения. Такие группы активируют бензольное ядро, поэтому называются активирующими.

Группы с отрицательными индуктивным (–I) и мезомерным (–М) эффектами оттягивают электронную плотность от бензольного кольца. Их называют дезактивирующими.

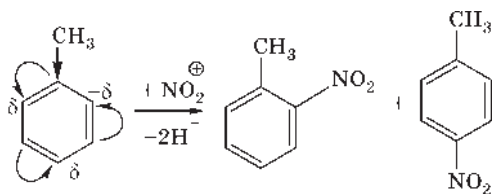
Электронодонорные заместители (алкилы, NH_2 –, HO –, галогены) повышают электронную плотность в ароматическом ядре, облегчая реакцию электрофильного замещения. Они направляют замещение в *орто*- и *пара*-положения:



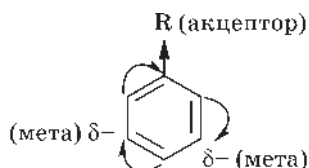
Так, метильная группа CH_3 является электронодонорной и *орто-пара*-ориентантом (+I-эффект):



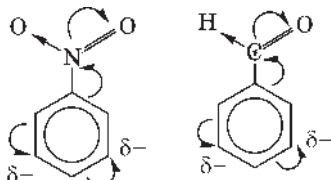
Поэтому нитрование толуола приводит к образованию смеси *орто*- и *пара*-нитротолуолов:



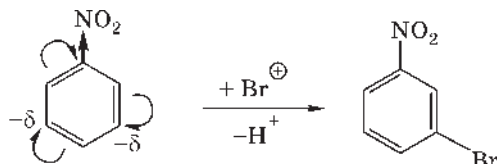
Электроноакцепторные заместители (NO_2 –, $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{NH}_3^+$) затрудняют электрофильное замещение и направляют заместитель в *мета*-положение, где электронная плотность повышена по сравнению с *орто*- и *пара*-положениями:



Например, в нитробензоле и бензальдегиде:



Этим объясняется преимущественное образование *мета*-бромнитробензола в реакции:

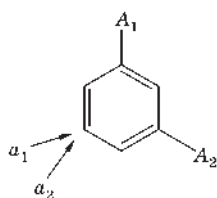


Реакции ароматического электрофильного замещения в дизамещенных бензолах также требуют учета ориентирующего действия каждого из заместителей.

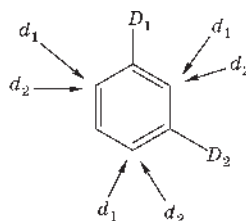
Возможны два варианта их совместного действия:

- согласованная ориентация;
- несогласованная ориентация.

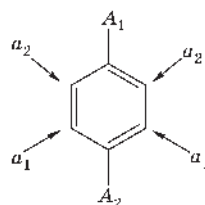
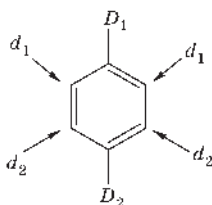
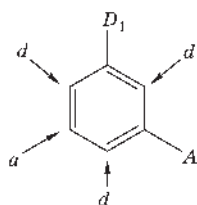
В случае согласованной ориентации заместители направляют входящую группировку в одно и то же положение (положения) кольца. При несогласованном действии входящая группа может оказаться в самых разных положениях цикла. Планировать синтез тризамещенных бензолов надо так, чтобы образовывалось как можно меньше изомеров, т.е. в дизамещенных бензолах должна быть согласованная ориентация. Некоторые примеры согласованной и несогласованной ориентации приведены ниже.



Согласованная ориентация



A – акцептор
D – донор



Несогласованная ориентация

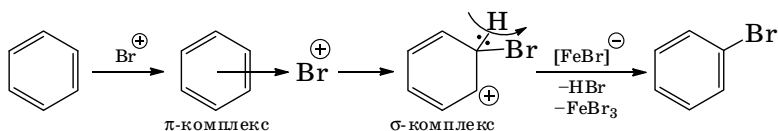
7.6.1. Галогенирование

Реакционная способность галогенов убывает в ряду: $F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$. Для получения фторпроизводных бензола прямое фторирование не используют: активность дифтора слишком велика. Диод, напротив, проявляет в рассматриваемой реакции весьма низкую реакционную способность.

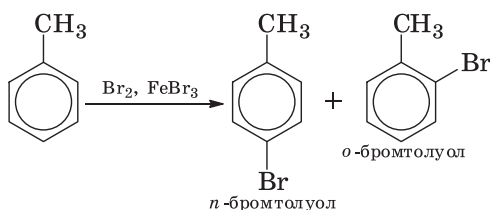
Бромирование бензола происходит только при нагревании и в присутствии катализатора. Катализаторы обеспечивают образование активной электрофильной частицы путем поляризации связи между атомами галогена:



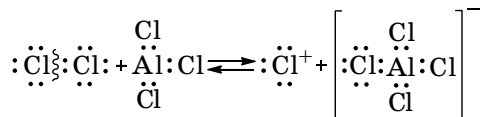
Атака электрофила вызывает образование π -комплекса, который далее трансформируется в σ -комплекс:



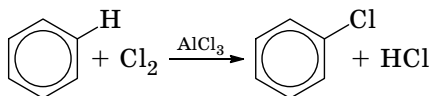
Бромирование толуола протекает медленно на холоде, при нагревании скорость реакции заметно возрастает. Поскольку метильная группа является *орто-пара*-ориентантом, результатом бромирования толуола является смесь *о*- и *п*-бромпроизводных:



Хлорирование бензола проводят в присутствии хлорида алюминия в качестве катализатора. Его роль заключается в образовании электрофильной частицы Cl^+ :

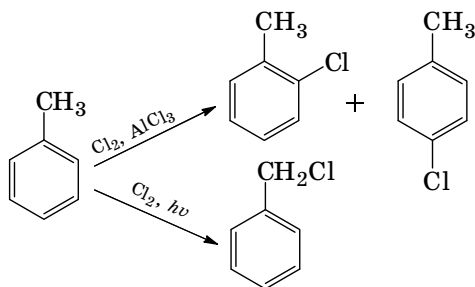


В результате реакции образуется хлорбензол:

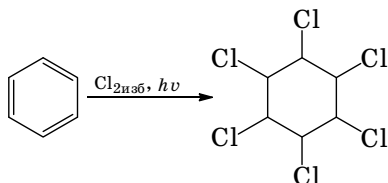


Хлорирование толуола в темноте в присутствии хлорида алюминия приводит к образованию *орто*- и *пара*-хлортолуолов. При освещении прямым солнечным светом

или под действием ультрафиолетового излучения возможно протекание реакции радикального замещения. При наличии алкильных заместителей в бензольном кольце радикальное замещение происходит по боковой цепи:



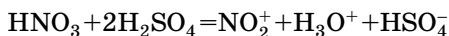
Освещение способно вызвать реакцию радикального присоединения галогенов и к самому бензолу, при этом происходит разрушение стабильной ароматической π -системы. Например, хлорирование бензола при освещении приводит к преимущественному образованию 1,2,3,4,5,6-гексахлорциклогексана:



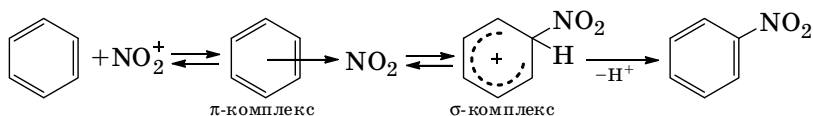
Эта реакция проводится в промышленных масштабах, так как ее продукт (промышленное название гексахлоран) обладает ценными инсектицидными свойствами.

7.6.2. Нитрование

Нитрование бензола проводят, используя нитрующую смесь, состоящую из двух кислот: серной и азотной. Активным нитрующим агентом является катион нитрония, который образуется из азотной кислоты под действием серной кислоты, т. е. серная кислота служит электрофилообразующим агентом:

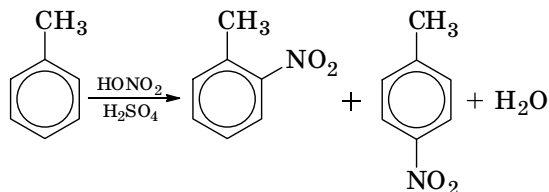


Продуктом реакции нитрования бензола является нитробензол. Реакция идет через стадии образования π - и σ -комплексов:



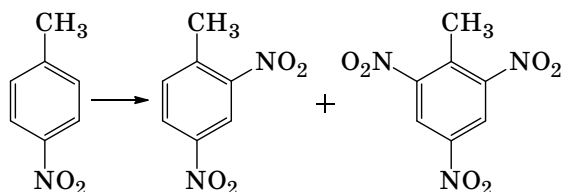
Опыт показывает, что присутствие воды в кислотах резко снижает выход продукта реакции, так как вода благоприятствует протеканию обратного процесса, уменьшая концентрацию ионов нитрония. Поэтому на практике используют смесь дымящих азотной и серной кислот, в которых содержание воды минимально.

Нитрование толуола приводит к образованию смеси *o*- и *p*-нитротолуолов:

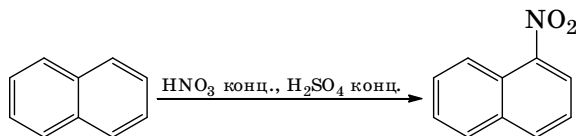


что согласуется с ориентирующим эффектом метильной группы.

Para-нитротолуол при нагревании с избытком азотной кислоты в дымящей серной кислоте превращается в смесь 2,4-динитротолуола и 2,4,6-тринитротолуола:

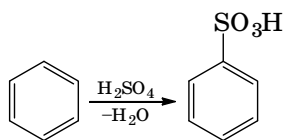


Нитрование нафталина приводит к образованию 1-нитронафталина:

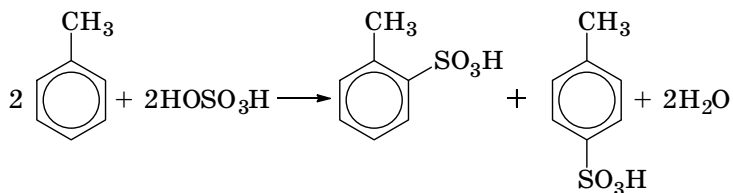


7.6.3. Сульфирование

Сульфирование ароматических углеводородов приводит к образованию сульфокислот. При действии на бензол дымящей серной кислоты при нагревании образуется бензолсульфокислота:

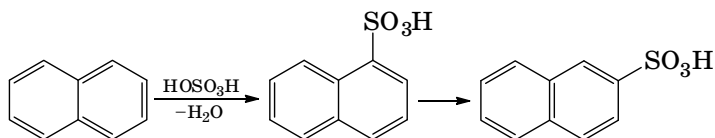


Сульфирование толуола концентрированной серной кислотой происходит также при нагревании, в результате образуется смесь *орто*- и *пара*-толуолсульфокислот:



Сульфирование нафталина приводит первоначально к образованию α -нафталинсульфокислоты, однако при температурах выше 160°C и достаточной дли-

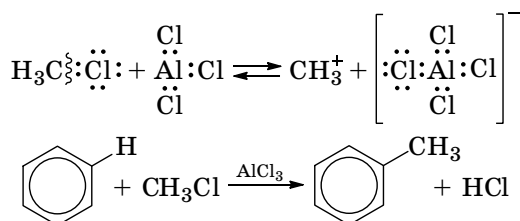
тельности процесса происходит перегруппировка в более стабильную β -нафталинсульфо кислоту:



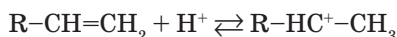
7.6.4. Алкилирование

Реакция алкилирования имеет важное синтетическое значение, так как служит для введения в молекулу бензола алкильных заместителей. Реакция проходит в присутствии катализатора, обычно хлорида алюминия, с помощью которого в системе генерируется активная электрофильная частица. Реакция носит название *алкилирования по Фриделю — Крафтсу*.

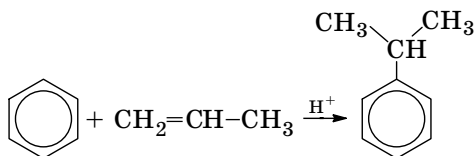
Примером может служить реакция получения толуола действием метилхлорида на бензол в присутствии хлорида алюминия:



В качестве алкилирующих агентов можно использовать не только алкилгалогениды, но и спирты и алкены. В этом случае используют кислые катализаторы, в частности: H_3PO_4 , H_2SO_4 , HF , BF_3 . При этом активная электрофильная частица образуется в результате протонирования молекулы алкена:



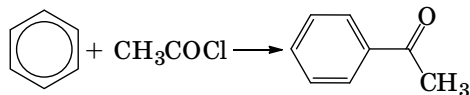
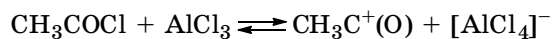
Так, реакция бензола с пропеном в присутствии ортофосфорной кислоты приводит к образованию изопропилбензола (кумола):



7.6.5. Ацилирование

Ацилирование является методом введения в ароматическое ядро ацильной группы RC(O)- , что открывает синтетический путь к арилзамещенным кетонам. В качестве ацилирующих агентов используют ацилгалогениды RCOCl и ангидриды кислот $(\text{RCO})_2\text{O}$, катализатором, как правило, является хлорид алюминия. В качестве растворителей используют сероуглерод или нитробензол.

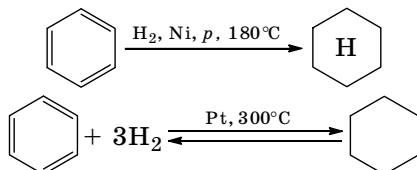
Например, метилфенилкетон (ацетофенон) можно синтезировать из бензола и ацетилхлорида:



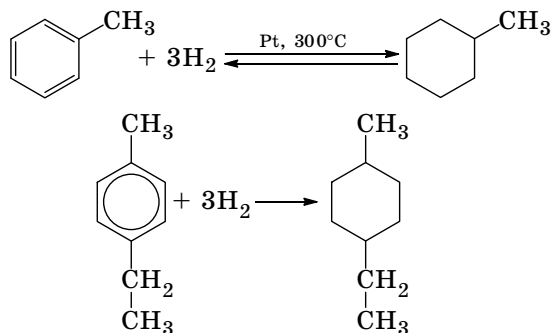
7.6.6. Гидрирование

Реакции присоединения к ароматическому ядру весьма затруднены, так как связаны с разрушением стабильной, энергетически выгодной ароматической π -электронной системы.

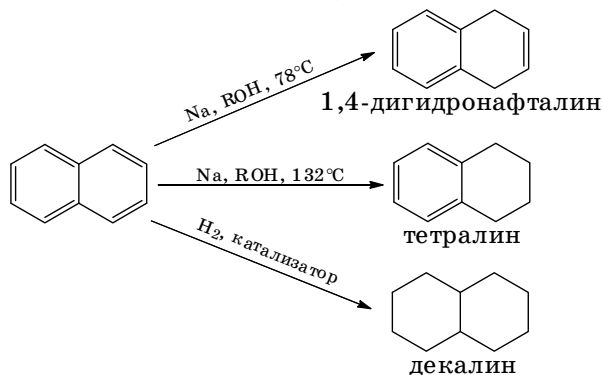
Гидрирование бензола проводят в жестких условиях в присутствии катализаторов (например, Pt, Pd, Ni). В результате реакции образуется циклогексан:



Аналогично идет реакция гидрирования производных бензола:

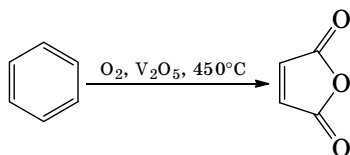


Нафталин гидрируется с большей легкостью, чем бензол. Гидрирование диводородом в момент выделения (металлический натрий в спирте) при незначительном нагревании (78°C) дает 1,4-дигидронафталин. При более высокой температуре (132°C) образуется 1,2,3,4-тетрагидронафталин (тетралин). Этот же продукт можно получить при каталитическом гидрировании нафталина при температуре $140\text{--}160^\circ\text{C}$ и давлении 30 атм. При более высокой температуре (200°C) и давлении (100–300 атм) образуется декагидронафталин (пергидронафталин, декалин):

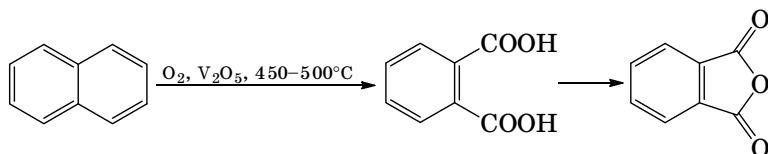


7.6.7. Окисление

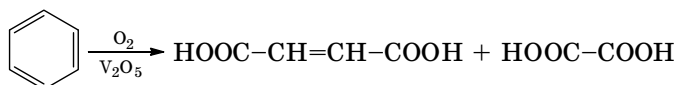
Бензол весьма устойчив к действию окислителей. Как правило, для проведения таких реакций требуется присутствие катализаторов и нагревание. Так, при высоких температурах в присутствии оксида ванадия (V) бензол окисляется до малеинового ангидрида:



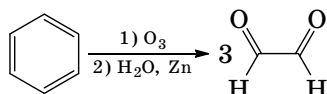
Аналогичным образом нафталин может быть окислен до фталевого ангидрида:



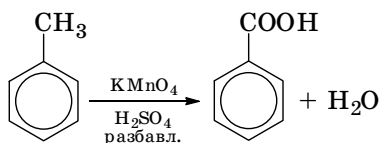
Окисление в жестких условиях может приводить к деструкции — разрушению бензольного ядра:



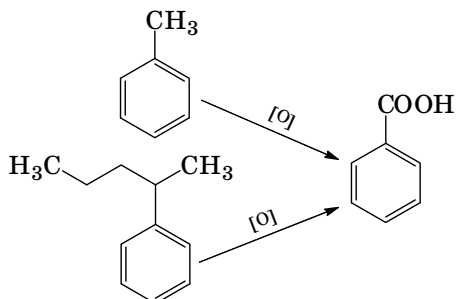
Озонолиз бензола в присутствии цинка приводит к образованию единственного продукта — глиоксаля:



Для гомологов бензола возможно окисление радикалов-заместителей. Например, толуол образует бензойную кислоту при действии на него перманганатом калия в сернокислой среде:

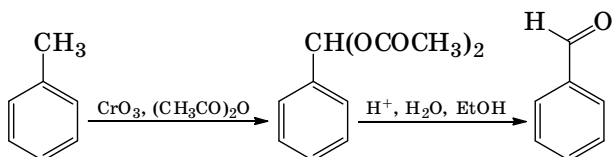


Жесткое окисление алкилбензолов приводит к бензойной кислоте или ее производным. Причем результат реакции не зависит от числа углеродов и строения алкильной группы, связанной с циклом.



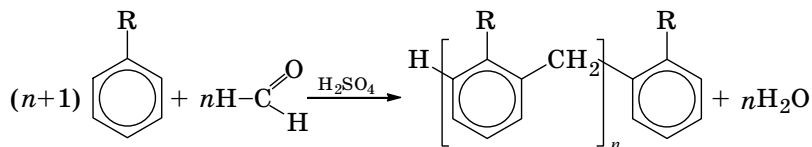
Такое окисление обычно проводят жесткими окислителями, такими как KMnO_4 , оксиды или соли хрома и т. п. Первоначально в этой реакции образуется альдегид, который обычно не удается выделить, поскольку он окисляется легче, чем углеводород.

Остановить окисление на стадии альдегида можно, проводя окисление оксидом хрома (VI) в уксусном ангидриде с последующим гидролизом полученного диацетата в кислом водном растворе этанола:



7.6.8. Конденсация

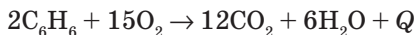
Качественной реакцией на ароматические соединения является конденсация с формальдегидом в присутствии концентрированной серной кислоты — так называемая *формалитовая реакция*:



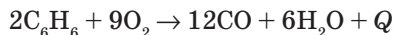
Яркое окрашивание, а часто выделение осадка указывает на наличие ароматических углеводов.

7.6.9. Горение

Горение аренов сопровождается характерным очень дымным пламенем, что является следствием высокого содержания углерода. При полном сгорании в избытке кислорода арены образуют диоксид углерода и водяные пары:



В условиях недостатка кислорода образуется оксид углерода (II) — угарный газ:



7.7. ПРИМЕНЕНИЕ

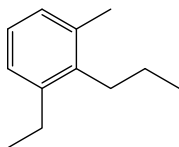
Ароматические углеводороды — исходное сырье для промышленного получения кетонов, альдегидов и кислот ароматического ряда, а также многих других веществ. Особенно следует отметить полиэферы, красители, лекарственные вещества, пестициды и гербициды. Гидрированием бензола получают циклогексан,

служащий исходным соединением для получения полиамидных волокон и полиуретана.

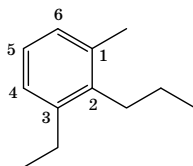
Стирол используют в синтезе бутадиен-стирольного каучука и иных многочисленных полимерных материалов.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПИЧНЫХ ЗАДАНИЙ

1. Дайте название по систематической номенклатуре IUPAC углеводороду



В данном случае заместителями в бензольном ядре являются: метил, этил и *n*-пропил. Пронумеруем атомы углерода в бензоле в том порядке, который обеспечивает минимальные локанты и соответствует алфавитному порядку (т. е. начинаем от метильной группы):



В итоге название данного углеводорода: 1-метил-2-*n*-пропил-3-этилбензол.

2. Постройте структурную формулу замещенного бензола: 1-гидроксиметил-4-метоксиметил-2,3,5,6-тетрафторбензола.

Итак, корневое слово — бензол.

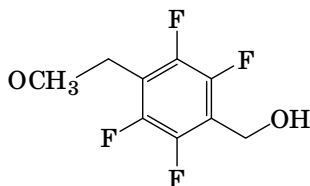
Начинаем вводить заместители в бензольное кольцо:

1) сначала первую по алфавиту гидроксиметильную группу (метильную группу, в которой один атом водорода замещен на гидроксил: $-\text{CH}_2\text{OH}$) — присвоим этой группе положение 1;

2) затем метоксиметильную группу (метильную группу, в которой один атом водорода замещен на метоксигруппу: $\text{H}_3\text{CO}-\text{CH}_2-$) в положение 4 относительно гидроксиметила;

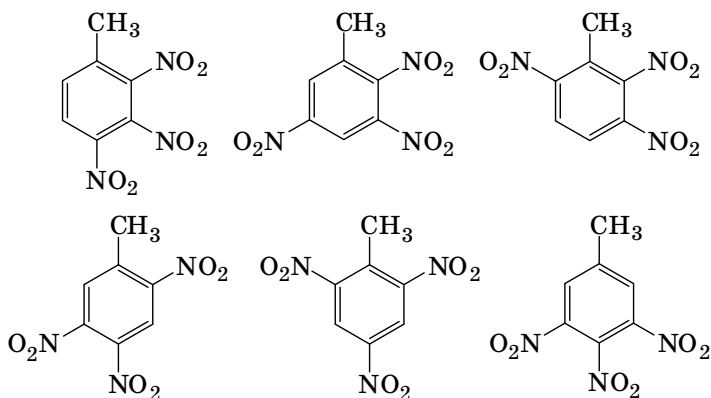
3) далее четыре фтора в положения 2, 3, 5, и 6 по отношению к гидроксиметильной группе.

В итоге получаем структурную формулу:



3. Приведите формулы всех изомерных тринитротолуолов.

Три нитрогруппы можно расположить в структурной формуле толуола шестью способами:

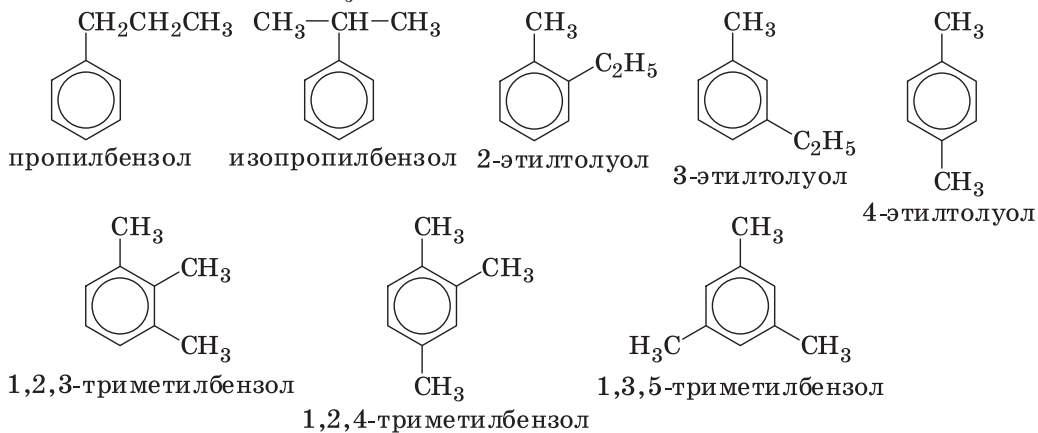


Метильная группа располагается у атома углерода номер 1 бензольного кольца. Основной названия будет корневое слово «толуол». Положения нитрогрупп определяются минимально возможными номерами. Изображенные изомеры имеют названия: 2,3,4-тринитротолуол; 2,3,5-тринитротолуол; 2,3,6-тринитротолуол; 2,4,5-тринитротолуол; 2,4,6-тринитротолуол; 3,4,5-тринитротолуол соответственно.

4. Напишите структурные формулы всех изомерных ароматических углеводородов (производных бензола) состава C_9H_{12} .

Из девяти данных в условии задачи атомов углерода шесть атомов образуют бензольное кольцо, следовательно, три атома углерода входят в состав заместителей. Можно предложить три варианта распределения атомов углерода по заместителям в бензольном кольце:

- 1) один заместитель: $-C_3H_7$ (два радикала — пропил- и изопропил-, два изомера);
- 2) два заместителя: $-CH_3$ и $-C_2H_5$ (три изомера — *орто*-, *мета*-, *пара*-);
- 3) три заместителя $-CH_3$ (три изомера — 1,2,3-; 1,2,4-; 1,3,5-).



ПОПРОБУЙТЕ РЕШИТЬ САМОСТОЯТЕЛЬНО

1. Составьте формулы всех изомерных тетранитротолуолов (3 изомера).
2. Составьте формулы всех изомерных динитронафталинов (10 изомеров).

ПРОВЕРЬТЕ РЕЗУЛЬТАТИВНОСТЬ СВОЕЙ РАБОТЫ*

1. Гомологический ряд алкилбензолов отображается общей формулой:

- 1) $C_n H_{2n}$;
- 2) $C_n H_{2n-2}$;
- 3) $C_n H_{2n+2}$;
- 4) $C_n H_{2n-6}$.

2. Представителями гомологического ряда аренов являются:

- 1) C_2H_2 и C_4H_4 ;
- 2) C_6H_6 и C_7H_8 ;
- 3) C_5H_{12} и C_8H_{18} ;
- 4) C_3H_6 и C_4H_8 .

3. Атомы углерода, находящиеся в sp^2 -гибридном состоянии, входят в состав:

- 1) $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH$;
- 2) $CH_3-C\equiv C-CH_2-C_6H_5$;
- 3) $CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$;
- 4) $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-CH_3$.

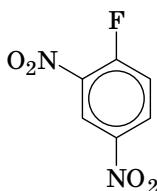
4. К классу аренов относятся:

- 1) гекс-1-ен и пента-1,3-диен;
- 2) гекс-1-ин и пента-1,3-диин;
- 3) 1-фенилпропин и 1-фенилпропен;
- 4) циклогекса-1,3-диен и циклогекса-1,4-диен.

5. К классу ароматических соединений относятся:

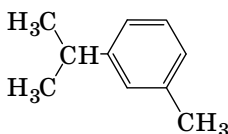
- 1) циклогексан и гексахлорциклогексан;
- 2) толуол и анилин;
- 3) глюкоза и фруктоза;
- 4) целлюлоза и крахмал.

6. Название углеводорода



- 1) 1-фтор-2,4-динитробензол;
- 2) 1,3-динитро-4-фторбензол;
- 3) 1,3-динитро-6-фторбензол;
- 4) 1,5-динитро-2-фторбензол.

7. Название углеводорода



* Правильные ответы см. в Приложении 1.

- 1) 1-изопропил-3-метилбензол;
- 2) 1-метил-3-изопропилбензол;
- 3) *p*-метилизопропилбензол;
- 4) *o*-метилизопропилбензол.

8. Каково количество изомерных трихлортолуолов?

- 1) Три;
- 2) пять;
- 3) шесть;
- 4) четыре.

9. Изомерами являются:

- 1) нафталин и антрацен;
- 2) *o*-ксилол и *p*-ксилол;
- 3) бензол и толуол;
- 4) этилбензол и стирол.

10. Действием металлического натрия на смесь бензола и метилхлорида в качестве основного продукта образуется:

- 1) бензол;
- 2) метан;
- 3) толуол;
- 4) 1,2-дихлорбензол.

11. Из *n*-гептана при температуре 300°C в присутствии катализатора можно получить:

- 1) бензол;
- 2) толуол;
- 3) крезол;
- 4) нафталин.

12. Для аренов наиболее характерны реакции:

- 1) полимеризации;
- 2) замещения;
- 3) присоединения;
- 4) разложения.

13. Действием смеси концентрированных азотной и серной кислот на толуол можно получить:

- 1) нитробензол;
- 2) *p*-толуолсульфокислоту;
- 3) 2,4,6-тринитротолуол;
- 4) 3,5-динитротолуол.

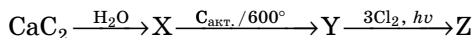
14. Бромирование нитробензола в условиях электрофильного замещения приводит к преимущественному образованию:

- 1) *o*-бромнитробензола;
- 2) *m*-бромнитробензола;
- 3) *p*-бромнитробензола;
- 4) 2,4,6-трибром-1-нитробензола.

15. Для осуществления превращений «бензол → толуол → бензойная кислота» требуются реагенты:

- 1) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2/\text{AlCl}_3, \text{KMnO}_4/\text{H}^+$;
- 2) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2/\text{H}_2\text{SO}_4, \text{KOH}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$;
- 3) $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{AlCl}_3, \text{KMnO}_4/\text{H}^+$;
- 4) $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{H}_2\text{SO}_4, \text{KMnO}_4/\text{H}^+$.

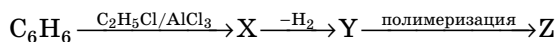
16. В схеме превращений



продукт Z называется:

- 1) 1,2,3,4,5,6-гексахлорциклогексан;
- 2) гексахлорбензол;
- 3) смесь изомерных трихлорбензолов;
- 4) смесь изомерных гексахлорциклогексенов.

17. В схеме превращений



продукт Z называется:

- 1) полипропилен;
- 2) полистирол;
- 3) поливинилхлорид;
- 4) полиацетилен.

18. Какой заместитель направляет последующее замещение в бензольном кольце преимущественно в *орто*- и *пара*-положения?

- 1) $-\text{OH}$;
- 2) $-\text{NO}_2$;
- 3) $-\text{COOH}$;
- 4) $-\text{CH}=\text{O}$.

19. Какой заместитель направляет последующее замещение в бензольном кольце преимущественно в *мета*-положение?

- 1) $-\text{NH}_2$;
- 2) $-\text{CH}_3$;
- 3) $-\text{OH}$;
- 4) $-\text{COOH}$.

20. Углеводород C_9H_{12} , который при окислении перманганатом калия образует бензолтрикарбоновую кислоту, а при бромировании в присутствии FeBr_3 — только одно моно-бромпроизводное, называется:

- 1) 1,2,3-триметилбензол;
- 2) 1,3,5-триметилбензол;
- 3) 1,2,4-триметилбензол;
- 4) 1,3,4-триметилбензол.

21. Углеводород C_8H_6 , который обесцвечивает бромную воду, взаимодействует с аммиачным раствором оксида серебра, а при окислении дает бензойную кислоту, называется:

- 1) этилбензол;
- 2) этинилбензол;
- 3) этенилбензол;
- 4) 1,2-диметилбензол.

22. Укажите соответствие между реагентами и продуктами их реакции со стиролом: $C_6H_5-CH=CH_2$:

- | | |
|----------------------------|-------------------------|
| 1) $Na_2Cr_2O_7/H_2SO_4$; | а) $C_6H_5CHBrCH_2Br$; |
| 2) HCN ; | б) C_6H_5COOH ; |
| 3) H_2 ; | в) $C_6H_5CH(CN)CH_3$; |
| 4) Br_2/CCl_4 . | г) $C_6H_5CH_2CH_3$. |

СПИРТЫ И ФЕНОЛЫ

Краткие теоретические положения. *Спирты* — функциональные производные углеводов.

Функциональная группа — OH.

Названия спиртов образуются при добавлении суффикса *-ол* к корневому слову, образованному из названия углеводорода с самой длинной углеродной цепью, включающей атом углерода, связанный с гидроксильной группой.

Простейший представитель класса — метанол (CH_3OH).

Классификация: по числу гидроксильных групп, по природе углеводородного радикала.

Изомерия — изомерия углеродного скелета, изомерия положения гидроксильной группы в углеродной цепи, межклассовая изомерия с простыми эфирами, оптическая.

Химическая активность спиртов является следствием природы гидроксильной группы, ее полярности.

Характерная особенность спиртов — межмолекулярные водородные связи.

Химические реакции, наиболее свойственные спиртам: по связи O—H (образование алколятов и сложных эфиров) и по связи C—O (образование алкилгалогенидов и окисление).

Органические соединения, содержащие гидроксильную группу —OH, называются *спиртами*. Общая формула спиртов R-OH , где R — углеводородный радикал.

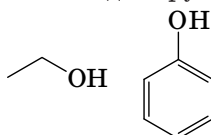
Радикал R может быть практически любым: предельным, непредельным, ациклическим, циклическим, ароматическим и пр. В зависимости от строения углеводородных радикалов спирты бывают алифатическими, алициклическими и ароматическими. Спирты, в молекулах которых гидроксильная группа непосредственно связана с бензольным кольцом, называются *фенолами*. Соединения, содержащие гидроксильную группу у конденсированных ароматических соединений, называют нафтолами, фенантролами, антролами и т. д.

8.1. КЛАССИФИКАЦИЯ

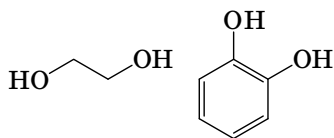
Спирты можно классифицировать по разным признакам.

1. *По числу гидроксильных групп:*

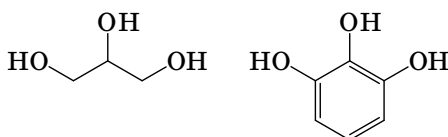
1) одноатомные спирты и фенолы — одна группа OH, например этанол и фенол:



2) двухатомные спирты (гликоли) и фенолы — две группы OH, например этан-1,2-диол (этиленгликоль) и 1,2-дигидроксibenзол (катехол):



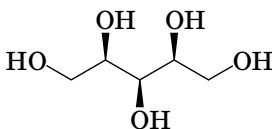
3) трехатомные спирты — три группы OH, например пропан-1,2,3-триол (глицерин) и 1,2,3-тригидроксibenзол (пирогаллол):



4) четырехатомные спирты — четыре группы OH, например пентаэритрит:

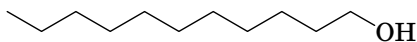


5) многоатомные спирты — более четырех групп OH, например пятиатомный спирт ксилит:



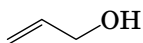
2. По природе углеводородного радикала:

1) предельные (насыщенные) спирты — алканола, например ундеканол:

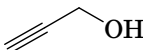


2) непредельные (ненасыщенные) спирты, содержащие:

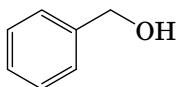
- двойные связи — алкенола, например аллиловый спирт:



- или тройные связи — алкинола, например пропаргиловый спирт:

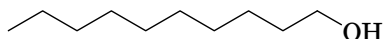


3) ароматические спирты — аренола, например бензиловый спирт:

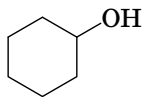


3. По наличию или отсутствию цикла в углеводородном радикале:

1) ациклические (алифатические) спирты, например деканол:

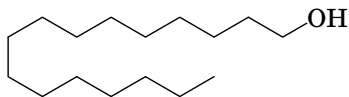


2) алициклические спирты, например, циклогексанол:



4. По числу заместителей при α -углеродном атоме:

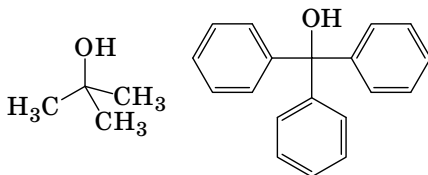
1) первичные спирты — гидроксильная группа при первичном атоме углерода, например цетиловый спирт:



2) вторичные спирты — гидроксильная группа при вторичном атоме углерода, например изопропанол:



3) третичные спирты — гидроксильная группа при третичном атоме углерода, например трет-бутанол и трифенилкарбинол:



Немного истории. История получения и использования спиртов уходит в глубокую древность.

Предполагается, что человечество было знакомо с действием хмельных напитков не менее, чем за 8 тыс. лет до н.э. Несколько позже люди научились получать такие напитки из перебродивших фруктов и меда. Археологами установлено, что в Азии виноделие существовало еще в 5400–5000 гг. до н.э. В Китае готовили ферментированные смеси из риса, меда, винограда еще в эпоху раннего неолита (6500–7000 гг. до н.э.).

Выделить спирт из вина впервые удалось арабским химикам в VI–VII вв.: способ получения спирта содержится в записях персидского алхимика Ар-Рази. Европейцам это удалось сделать в XI–XII вв. в Италии.

В 1386 г. спирт впервые был ввезен из Италии в Россию в качестве экзотического подарка царскому двору.

Исследования в области спиртов активно проводились в XVIII–XIX вв. Метанол был впервые получен англичанином Робертом Бойлем в результате перегонки древесины. Русский химик Т.Е. Ловиц предложил первый способ абсолютизации этанола его перегонкой над поташом в 1796 г. В 1842 г. появилась работа немецкого химика Я.Г. Шилля о существовании гомологического ряда спиртов. Однако он ошибочно приписал гомологической разности состав C_2H_2 . Ошибка была исправлена Ш. Жераром, который впервые предсказал существование неизвестного тогда пропилового спирта. Химическая формула этанола C_2H_5OH была впервые экспериментально подтверждена в 1850 г. английским химиком А. Вильямсоном в результате исследований реакции между алкоголями щелочных металлов и этилиодидом.

Среди работ в области синтеза спиртов наиболее значимыми стали работы М. Бертло: синтез этанола реакцией серной кислоты с этиленом (1854), синтез изо-

пропанола действием серной кислоты на пропилен (1855), синтез метанола из метилхлорида (1857).

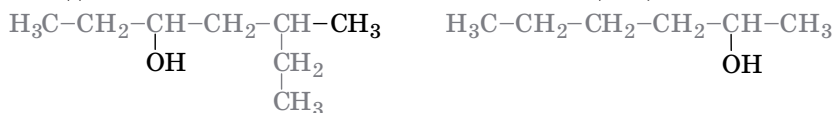
Первый третичный спирт (2-метилпропан-2-ол) синтезировал А. М. Бутлеров в 1863 г., а первый двухатомный спирт (этиленгликоль) — А. Вюрц в 1856 г. Синтез глицерина из ацетона впервые провел Ш. Фридель в 1873 г.

8.2. НОМЕНКЛАТУРА

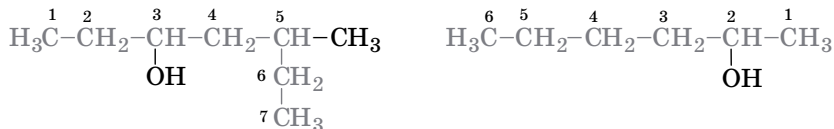
По правилам номенклатуры IUPAC названия спиртов образуют, прибавляя суффикс *-ол* к названию соответствующего углеводорода с самой длинной углеродной цепью, включающей атом углерода, связанный с гидроксильной группой. Обратите внимание: нумерация цепи всегда должна начинаться от атома углерода, связанного с гидроксильной группой, например метанол $\text{CH}_3\text{-OH}$, этанол $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$, пропанол $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$, проп-2-енол $\text{H}_2\text{C=CH-CH}_2\text{-OH}$.

Общие правила построения названий спиртов следующие.

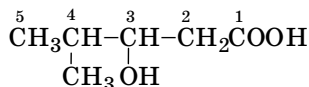
1. Выбирают самую длинную непрерывную углеводородную цепь, содержащую атом углерода, связанный с гидроксильной группой. Она определяет базовое название (по числу атомов углерода). Например, в приведенных ниже структурных формулах самой длинной являются семи- и шестизвенные цепи, соответственно:



2. Базовую углеродную цепь нумеруют в таком направлении, чтобы атом углерода при гидроксильной группе получил наименьший номер в названии:

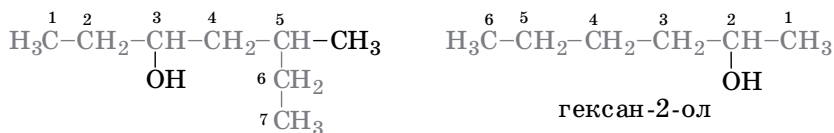


Если в соединении имеются функциональные группы старше гидроксильной, например карбонильная или карбоксильная, то это правило применяется к старшей функциональной группе; в этом случае гидроксильную группу обозначают префиксом *гидрокси-* (иногда *окси-*). Например, соединение



следует назвать 3-гидрокси-4-метилпентановой кислотой.

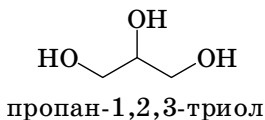
3. Функциональная группа *ОН* обозначается в виде суффикса *-ол*, а остальные заместители — в виде приставок в алфавитном порядке. Их положение в углеводородной цепи обозначается при помощи цифр — локантов, помещаемых после суффиксов и перед приставками. Так, названия спиртов:



5-метилгептан-3-ол

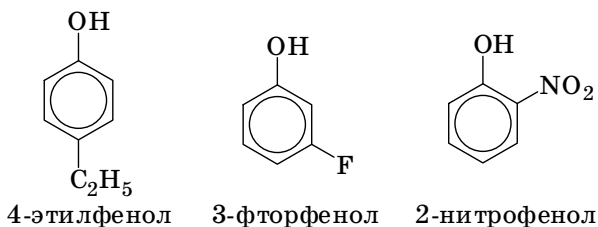
гексан-2-ол

Для многоатомных спиртов перед суффиксом *-ол* указывается число гидроксильных групп (*-диол*, *-триол*, *-тетраол* и т. д.), например



4. Если при различных вариантах нумерации цепи гидроксильная группа получает один и тот же локант, то цепь нумеруют в том направлении, при котором другой заместитель получает наименьший локант.

Названия ароматических спиртов производят от родоначальной структуры ряда — фенола:



Для некоторых спиртов часто используют тривиальные названия, сложившиеся исторически.

Узнайте больше. Спирты широко распространены в природе. В естественном процессе анаэробного брожения продуктов, содержащих углеводы, образуется этанол, а также бутан-1-ол и бутан-2-ол (изопропанол). Этот процесс не только является причиной накопления этанола в природных веществах, но и активно используется в виноделии, пивоварении и хлебопекарной промышленности.

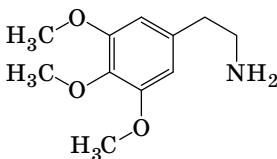
Метанол содержится в некоторых растениях, в частности в борщевике.

Некоторые предельные одноатомные спирты встречаются в эфирных маслах ромашки и герани, например гексиловый, октиловый, нониловый спирты. Додециловый спирт присутствует в бананах.

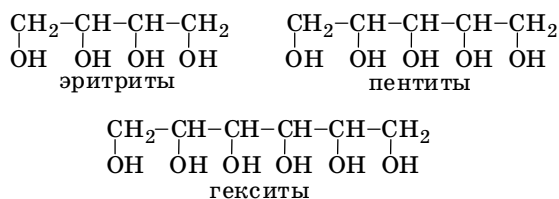
Эфирные масла многих растений содержат так называемый спирт листьев — (Z)-гекс-3-ен-1-ол, придающий им характерный запах зелени.

Многие терпеновые спирты являются природными душистыми веществами. Так, борнеол является компонентом пахучей древесины борнеокамфорного дерева, ментол придает характерный запах мяте и герани, гераниол и цитронеллол входят в состав цветочных эфирных масел, фенхол присутствует в смоле хвойных деревьев и плодах фенхеля.

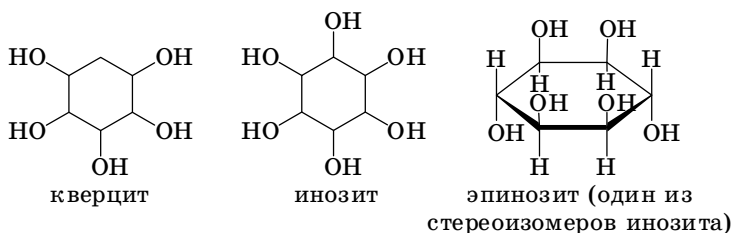
Фенольные производные содержатся в различных растениях. Природным производным фенола является мескалин:



Спирты с большим числом гидроксильных групп входят в состав природных веществ. Все они имеют нормальный углеродный скелет и образуются из соответствующих сахаров.



В природе встречаются и многоатомные спирты: кверцит содержится в железах, инозиты — в семенах растений и мышцах животных:



Большая часть феромонов насекомых относится к классу спиртов.

8.3. ИЗОМЕРИЯ

Изомерия спиртов связана со строением углеводородных радикалов и положением гидроксильной группы в углеводородной цепи. Также возможна межклассовая изомерия с простыми эфирами.

8.4. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Спирты до C_{10} при комнатной температуре — жидкости, начиная с C_{11} и выше — твердые тела. Спирты C_1-C_3 смешиваются с водой во всех соотношениях и имеют характерный запах. С увеличением числа углеродных атомов в молекулах жидких спиртов их растворимость в воде уменьшается. Жидкие спирты — хорошие растворители ряда органических веществ. Твердые спирты не имеют запаха и почти нерастворимы в воде.

Спирты имеют существенно более высокие температуры плавления и кипения, чем углеводороды близких молекулярных масс. Так, из ряда монозамещенных производных метана метанол имеет необычно высокую температуру кипения, несмотря на относительно небольшую молекулярную массу.

Спирты значительно менее летучи, характеризуются более высокими температурами плавления, лучше растворимы в воде, чем соответствующие углеводороды. Однако эти различия постепенно нивелируются по мере возрастания молекулярной массы.

Высокие температуры кипения спиртов объясняются наличием межмолекулярных во-

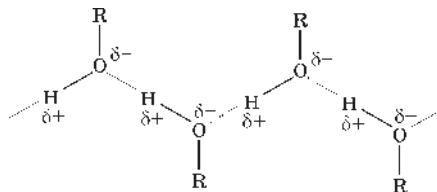


Рис. 8.1
Межмолекулярные водородные связи в спиртах

дородных связей, образование которых приводит к значительной ассоциации молекул (рис. 8.1). Дополнительные затраты энергии на разрушение ассоциата и объясняют высокие температуры кипения спиртов.

Хорошая растворимость спиртов в воде также объясняется образованием водородных связей между молекулами спиртов и молекулами растворителя — воды.

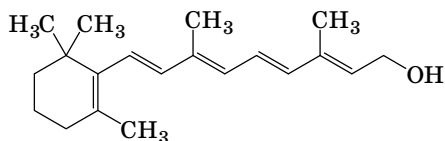
Энергия водородной связи значительно ниже, чем энергия ковалентной химической связи. Так, например, для метанола энергия водородной связи составляет 16,7 кДж/моль, тогда как связи С–Н, С–О и О–Н имеют энергию 391,7, 383,5 и 428,8 кДж/моль соответственно. Тем не менее влияние водородных связей на физические свойства спиртов весьма значительное.

Фенолы образуют более прочные водородные связи по причине более высокой полярности его молекул.

Следует отметить, что влияние гидроксильной группы особенно велико на соединения с небольшой углеводородной цепочкой. Так, например, метанол и этанол неограниченно смешиваются с водой и имеют довольно высокие плотности и температуры кипения для своей молекулярной массы, в то время как высшие спирты гидрофобны и мало отличаются по свойствам от соответствующих углеводов.

Фенолы — бесцветные или слабоокрашенные кристаллы, некоторые из них аморфны; часто имеют сильный характерный запах. Фенолы хорошо растворимы в органических растворителях (этаноле, диэтиловом эфире, ацетоне), имеют ограниченную растворимость в бензоле и воде. Перегоняются с водяным паром. При хранении на воздухе постепенно темнеют в результате окисления. Например, сам фенол C_6H_5OH (карболовая кислота) — бесцветное кристаллическое вещество, на воздухе окисляется и становится розовым.

Узнайте больше. *Ретинол* — (2Е, 4Е, 6Е, 8Е)-3,7-диметил-9-(2,6,6-триметилциклогекс-1-енил)нона-2,4,6,8-тетраен-1-ол — был открыт в 1913 г. двумя независимыми группами ученых (Мак-Коллут — Дэвис и Осборн). Поскольку стал первым из открытых витаминов, в соответствии с алфавитной номенклатурой получил буквенное обозначение «А» — витамин А:



Является жирорастворимым витамином и антиоксидантом. Присутствует в растительных продуктах и в животных источниках. Поэтому производится и используется в виде ретинола ацетата и ретинола пальмитата. Растительными источниками витамина А являются зеленые и желтые овощи (морковь, тыква, брокколи, зеленый лук и пр.), плоды шиповника, листья фиалки, абрикосы, яблоки, виноград, петрушка, мята, листья крапивы, листья малины и др. Лучшими источниками витамина А животного происхождения являются рыбий жир, печень (особенно говяжья), икра, молоко, сливочное масло, сметана, творог, сыр, яичный желток.

В организме синтезируется из бета-каротина. Необходим человеку для поддержания зрения и роста костей, здоровья кожи и волос, нормальной работы иммунной системы.

8.5. ПОЛУЧЕНИЕ

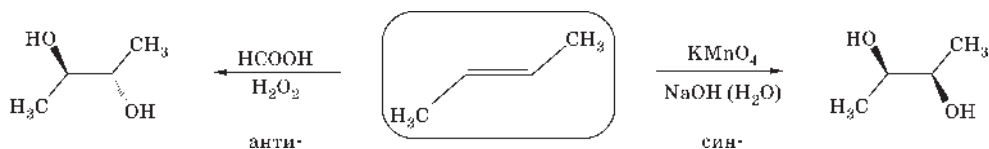
Существует огромное число способов получения спиртов, из которых можно выделить химические и биохимические. Химическими методами спирты могут быть получены из самых разных классов соединений, таких как углеводороды, галогеноалканы, карбонильные соединения, простые эфиры и др.

8.5.1. Из углеводов

Окисление

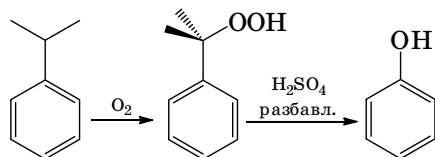
Окисление алканов и циклоалканов проводят действием сильных неорганических окислителей: озона, перманганата калия, оксида хрома (VI), хромовой кислоты, диоксида селена, пероксида водорода, а также некоторых надкислот. Образующиеся спирты, как правило, подвергаются последующему окислению, поэтому метод имеет практическое значение только для получения третичных спиртов.

Окислением алкенов получают в первую очередь двухатомные спирты — диолы. При этом возможно образование двух изомерных продуктов — *син*- и *анти*-. Управлять региоселективностью процесса можно подбором окислителя: тетраоксид осмия, перманганат калия, хлорат натрия, йод с карбоксилатом серебра позволяют провести *син*-гидроксилирование, а такие реагенты, как пероксид водорода и надкислоты, оксиды молибдена (VI) и вольфрама (VI), оксид селена (IV), обеспечивают образование продукта *анти*-гидроксилирования, например



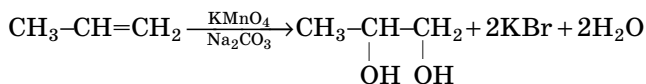
Окислением толуола в промышленности получают фенол. На промежуточной стадии этого процесса образуется бензойная кислота. Метод не имеет широкого распространения — им получают не более 3% фенола.

Основным (> 95%) методом промышленного производства фенола является кумольный метод, заключающийся в окислении кумола (изопропилбензола) кислородом воздуха до гидропероксида. Разложение последнего производят в присутствии серной кислоты:



Ценными побочными продуктами процесса являются ацетон и α-метилстирол.

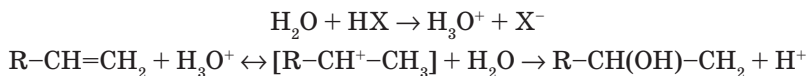
Мягким окислением алкенов перманганатом калия в щелочной среде (по Вагнеру) получают 1,2-диолы (гликоли):



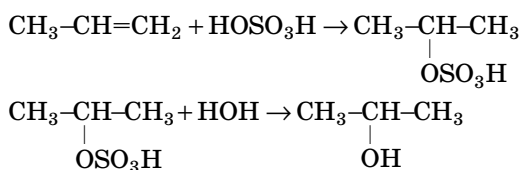
Гидратация алкенов

Гидратация алкенов с образованием спиртов происходит в присутствии кислот или в условиях гетерогенного катализа (Al_2O_3 , Pd, Pt, Ni, Cu). При этом выполняется *правило Марковникова*: водородный атом молекулы воды присоединяется к наиболее гидрогенизированному атому углерода алкена.

Кислотная гидратация алкенов была исторически первой реакцией, предложенной в качестве метода получения спиртов. Реакция протекает по механизму электрофильного присоединения $\text{Ad}_\text{E}2$:

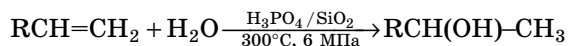


В случае использования 94–98%-ной серной кислоты первоначально образуется сульфопроизводное — эфир серной кислоты, например



Метод кислотной гидратации алкенов весьма ограничен в применении в связи с относительно невысоким выходом продуктов (не выше 50%), а также образованием их смеси.

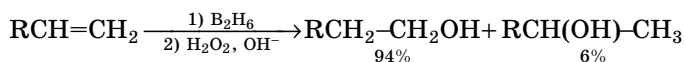
Выход продукта может быть существенно повышен (до 95%), если в качестве катализатора использовать ортофосфорную кислоту на твердом носителе (как правило, на силикагеле SiO_2) и проводить реакцию при высокой температуре (200–300°C) и давлении 2–8 МПа:



Такой прямой газофазный метод используется в промышленных масштабах. Например, этанол и пропан-2-ол получают в промышленности гидратацией этена и пропена соответственно.

Гидроборирование алкенов

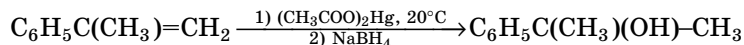
Получение спиртов присоединением гидридов бора к алкенам и последующее расщепление полученного аддукта пероксидом водорода в щелочной среде носит название *метода Брауна*. Присоединение происходит многоступенчато с образованием промежуточного циклического активированного комплекса, причем присоединение бора происходит против правила Марковникова — к наиболее гидрогенизированному атому углерода:



Метод отличается высоким выходом продуктов: первичные спирты получают из алкенов с концевой двойной связью с выходом 80–90%. Данный метод имеет широкое препаративное значение.

Оксимеркурирование — демеркурирование алкенов

В процессе оксимеркурирования используют ацетат ртути (II), последующее демеркурирование проводят с помощью тетрагидробората натрия, например



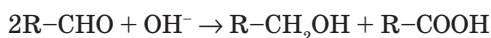
Присоединение ацетата ртути к алкену происходит по электрофильному механизму, а демеркурирование — по радикальному механизму. Реакция происходит в соответствии с правилом Марковникова.

Данный метод имеет ряд существенных преимуществ: реакция протекает в мягких условиях, выходы близки к количественным (90–98%), образования побочных продуктов практически не происходит, при этом промежуточное ртутьорганическое соединение не требует выделения.

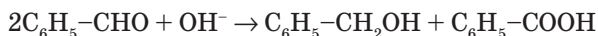
8.5.2. Из карбонильных соединений

Реакция Канницаро

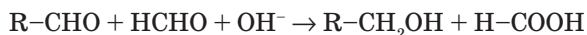
Реакция Канницаро позволяет получать спирты наряду с соответствующими карбоновыми кислотами окислительно-восстановительным диспропорционированием альдегидов в щелочной среде:



Реакцию Канницаро используют преимущественно для синтеза ароматических и гетероароматических спиртов. Так, бензиловый спирт получают из бензальдегида с выходом 90%:

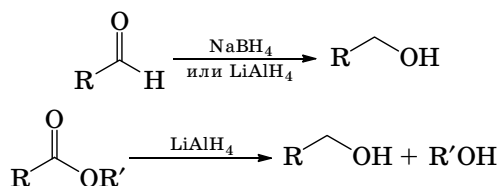


Если ввести в реакцию два разных альдегида (на практике вторым альдегидом служит, как правило, формальдегид, легко окисляющийся в муравьиную кислоту), то выход спирта может быть существенно повышен:

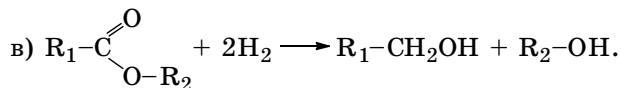
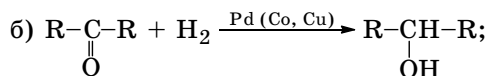
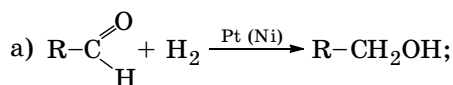


Восстановление карбонильных соединений

Спирты можно получить восстановлением альдегидов, кетонов, сложных эфиров и карбоновых кислот борогидридом натрия или алюмогидридом лития:

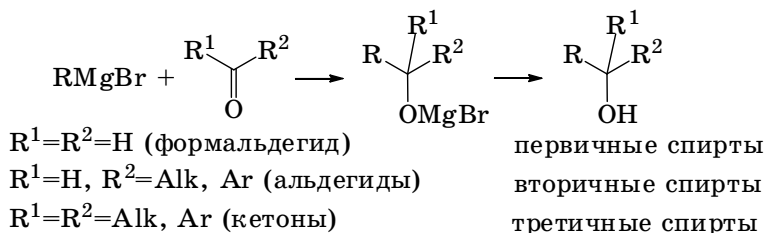


Каталитическое восстановление карбонильных соединений водородом проводят в присутствии Ni, Co, Cu, Pt, Pd. При этом альдегиды и сложные эфиры дают первичный спирты, а кетоны — вторичные:



Реакция металлоорганических соединений с карбонильными соединениями

Реакции нуклеофильного присоединения металлоорганических соединений (ацетиленидов, реактивов Гриньяра, медь- и литийорганических соединений и т. д.) к карбонильным соединениям также приводят к спиртам, причем если присоединение происходит к формальдегиду HCHO , то образуются первичные спирты, если к другим альдегидам, то образуются вторичные спирты. Присоединение к кетонам дает третичные спирты. Третичные спирты можно получить также путем присоединения двух эквивалентов металлоорганического соединения к сложным эфирам:

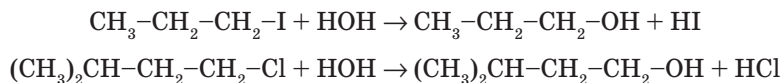


8.5.3. Из галогенпроизводных углеводов

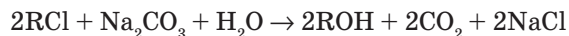
Щелочной гидролиз

Спирты можно получить гидролизом алкилгалогенидов в щелочной среде. При этом их реакционная способность уменьшается при переходе от иодидов к фторидам.

Первичные алкилхлориды достаточно легко гидролизуются под действием водного раствора щелочи при нагревании. Присутствие щелочи понижает концентрацию выделяющегося галогеноводорода и смещает равновесие вправо, делая гидролиз практически необратимым:



Гидролиз можно проводить также водным раствором соды:



Реакция гидролиза алкилгалогенидов относится к реакциям нуклеофильного замещения и может протекать по одностадийному $\text{S}_{\text{N}}2$ (в случае первичных и от-

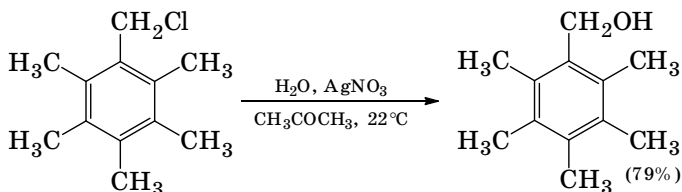
части вторичных алкилгалогенидов) или двухстадийному механизму S_N1 (в случае третичных и отчасти вторичных алкилгалогенидов).

В первом случае происходит процесс рацемизации, во втором — обращение конфигурации.

Алкенилгалогениды гидролизуются по S_N1 механизму с образованием непредельных спиртов, например:

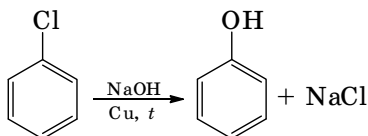


Если исходный галогеноуглеводород обладает повышенной реакционной способностью, реакцию гидролиза проводят в мягких условиях, например в присутствии ионов Ag^+ или Hg^{2+} :



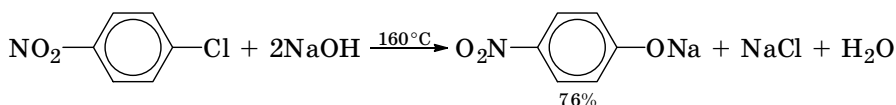
Гидролиз арилгалогенидов водным раствором гидроксида натрия приводит к образованию фенолов.

Если исходный арилгалогенид не содержит активирующих электроноакцепторных заместителей в ароматическом ядре, реакция требует достаточно жестких условий. Так, гидролиз хлорбензола происходит в присутствии солей меди в автоклаве при 250°C .

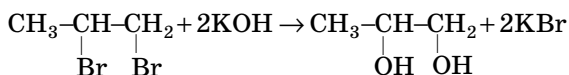


Для такой реакции на основании многочисленных экспериментальных данных предложен $S_N\text{Ar}$ -механизм замещения.

При наличии в молекуле арилгалогенида электроноакцепторных заместителей в *орто*- или *пара*-положении скорость обмена галогена на гидроксил заметно возрастает, например



Из 1,2-дигалопроизводных углеводородов щелочным гидролизом получают двухатомные спирты — гликоли:



8.5.4. Из простых эфиров и спиртов

Гомологизация

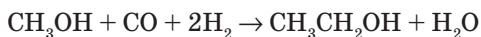
Гомологизация предполагает превращение спиртов в свои гомологи путем введения одной или нескольких CH_2 -групп.

В реакции, проходящей при высоких температуре и давлении, участвуют оксид углерода (II) и диводород в присутствии катализаторов — оксидов или комплексов *d*-элементов.

Так, метанол получают в промышленности из синтез-газа ($\text{CO} + \text{H}_2$) на смешанном медно-цинко-хромовом катализаторе при температуре 250°C и давлении до 10 МПа:



Из метанола может быть получен следующий член гомологического ряда — этанол:

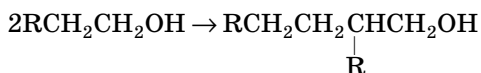


В настоящее время получены высокоактивные катализаторы на основе кобальта и рутения, позволяющие получать спирты с выходом порядка 90%.

Реакция Гребе

Реакция Гребе представляет собой высокотемпературный каталитический процесс конденсации первичных алифатических спиртов. В реакцию вступают спирты, не имеющие разветвления в α -положении.

Общая схема реакции такова:



Реакцию проводят при довольно жестких условиях: температуре порядка 200°C и давлении 5–6 МПа. В качестве катализаторов используют сложную смесь переходных металлов, их солей и других компонентов.

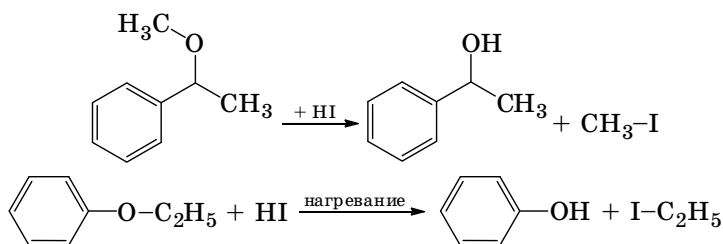
Кислотное расщепление простых эфиров

Данная реакция не имеет широкого распространения, а используется в особых случаях, например если в процессе многостадийного синтеза требуется защита гидроксильной группы путем перевода ее в эфирную.

Реакцию проводят в присутствии концентрированной галогеноводородной кислоты (чаще всего используют бромоводородную или йодоводородную), например



Если исходный эфир является несимметричным, в результате реакции образуются два спирта и два галогенпроизводных. Однако если один из углеводородных радикалов в простом эфире является метилом или этилом, одним из продуктов реакции является метил- или этилгалогенид соответственно, например



8.5.5. Биохимические методы

Для некоторых спиртов биохимические методы получения имеют большее значение, чем химические. В частности, объемы производимого биоэтанола значительно превышают объемы синтетического этанола. Биохимические методы получения спиртов основаны на ферментации растительного углеводного сырья с использованием различных микроорганизмов.

Узнайте больше. Этанол входит в состав пива, вина и других алкогольных напитков. Он образуется в результате ферментации сахара или крахмала:

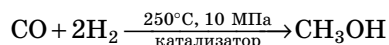


Процесс инициируется дрожжевыми культурами. При проведении реакции следует исключить присутствие кислорода, в противном случае вместо спирта образуется уксусная кислота. Защитой от кислорода воздуха является обильно выделяющийся в процессе ферментации углекислый газ.

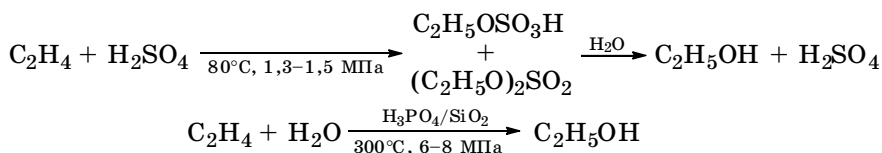
Например, для производства биоэтанола используют дрожжевые грибки *Saccharomyces*, а в биосинтезе биобутанола — *Clostridium acetobutylicum*. Исходным сырьем являются углеводы, получаемые из растительного сырья. Обычно используют сельскохозяйственные культуры (сахарная свекла, сахарный тростник, картофель, зерновые культуры), продукты лесного хозяйства (древесина, солома) либо сельскохозяйственные отходы.

8.5.6. Промышленные методы получения спиртов

Метанол получают каталитической реакцией между оксидом углерода (II) и водородом, которую проводят на смешанном медно-цинко-хромовом катализаторе при температуре 250°C и давлении до 10 МПа:

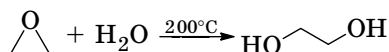


Этанол и пропан-2-ол получают гидратацией соответствующих алкенов — этена и пропена. В промышленности используют два варианта гидратации: сернокислотную и каталитическую:

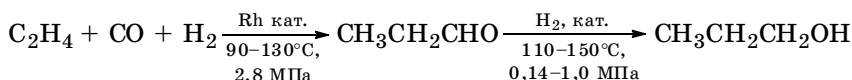


Для гидратации пропена требуются более мягкие условия. Серноокислотный процесс проводят при комнатной температуре и концентрации серной кислоты, равной 70–75%, а каталитическая гидратация протекает при 180°C и 4 МПа.

Этиленгликоль, широко используемый для производства антифриза и синтетических волокон, получают в промышленности гидратацией этиленоксида, который, в свою очередь, синтезируют прямым окислением этилена кислородом воздуха. Превращение этиленоксида в этиленгликоль происходит при нагревании его смеси с 20-кратным мольным избытком воды до 200°C без катализатора:



Пропан-1-ол получают из этена двухстадийным синтезом:

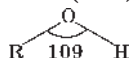


На первой стадии проводят гидроформилирование (реакцию с $\text{CO} + \text{H}_2$) этена с образованием пропаналя. На второй стадии пропаналь гидрируют с использованием различных металлических катализаторов.

8.6. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Реакционную способность спиртов определяет функциональная группа OH . Химические реакции с участием спиртов проходят с разрывом связей $\text{O}-\text{H}$ или $\text{C}-\text{O}$ в их молекулах.

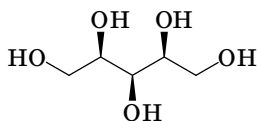
Молекулы спиртов, подобно молекуле воды, имеют угловое строение. Угол $\text{R}-\text{O}-\text{H}$ в молекуле метанола равен $\approx 109^\circ$ ($108,5^\circ$):



Существенное отличие валентного угла от 90° говорит о гибридном состоянии атома кислорода гидроксильной группы — он находится в состоянии sp^3 -гибридизации (два фантомных лиганда — неподеленные электронные пары).

Химические свойства спиртов обусловлены присутствием в их молекуле полярной гидроксильной группы, которая способна гетеролитически диссоциировать, особенно под действием сильных оснований. Тем самым спирты проявляют свойства слабых кислот.

Узнайте больше. *Ксилит* (пентан-1,2,3,4,5-пентаол) представляет собой бесцветные гигроскопические кристаллы сладкого вкуса, растворимые в воде, спирте и других органических растворителях. Ксилит присутствует во многих природных веществах: в клетчатке фруктов, ягод, овощей, в грибах, кукурузе и в коре березы. На сегодняшний день ксилит добывают из кукурузы, древесины, шелухи семечек путем восстановления ксилозы.



По сладости близок к сахарозе, но значительно менее калориен, поэтому находит применение в качестве заменителя сахара и подсластителя. Известен как пи-

щевая добавка Е967. Применяется как эмульгатор, стабилизатор, влагоудерживающий агент. Часто используется при производстве жевательной резинки.

Несмотря на определенное сходство, спирты и фенолы существенно отличаются друг от друга. Кислотность фенолов значительно выше, чем у спиртов, а основность (нуклеофильность), на несколько порядков ниже. Для фенолов совсем не идут, а для спиртов характерны реакции с минеральными кислотами (S_N1), дегидратации и дегидрирования. По-разному происходит окисление спиртов и фенолов; резко отличаются по механизму и направлению реакции их углеводородных радикалов.

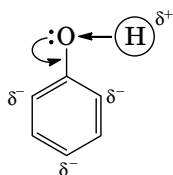
Кроме того, высокая электроотрицательность кислорода обуславливает наличие электрофильного атома углерода и соответственно способность спиртов подвергаться реакциям нуклеофильного замещения под действием ряда нуклеофилов.

Наконец, атом кислорода гидроксильной группы имеет нуклеофильный характер, поэтому спирты могут выступать в роли нуклеофилов в реакциях замещения и присоединения.

Химическое поведение фенолов имеет свою специфику в связи с взаимным влиянием гидроксильной группы и бензольного ядра.

Гидроксильная группа $-OH$ является заместителем I рода и благоприятствует повышению электронной плотности в *орто*- и *пара*-положениях бензольного кольца. В результате реакции замещения, как правило, приводят к образованию тризамещенных производных фенола.

Одна из неподеленных электронных пар атома кислорода гидроксильной группы вступает в сопряжение с π -системой бензольного кольца, при этом электронная плотность смещается в сторону бензольного кольца, что приводит к увеличению полярности связи $O-H$, на атоме водорода возникает довольно значительный дробный положительный заряд.



Следствием такой поляризации является способность фенолов диссоциировать в водных растворах по кислотному типу. Кислые свойства фенолов усиливаются при введении в молекулу электроотрицательных заместителей.

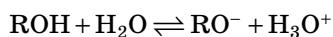
8.6.1. Кисотно-основные свойства спиртов

Во многих химических реакциях с участием спиртов задействована только связь $O-H$, а связь $C-O$ остается незатронутой. К реакциям этого типа относятся образование солей при действии кислот и алкоголятов при действии оснований.

Спирты являются амфотерными соединениями и способны проявлять как кислотные, так и основные свойства. Фенол является слабой кислотой.

Кислотные свойства спиртов

Как слабые кислоты (более слабые, чем вода), спирты диссоциируют по связи $O-H$ с образованием алкоксид-иона. Характеристикой кислотности спиртов является константа кислотности K_a :

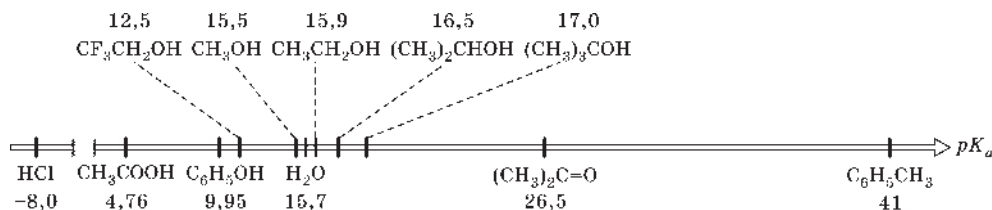


$$K_a = \frac{[\text{RO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{ROH}]},$$

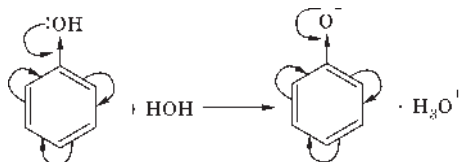
$$pK_a = -\log K_a.$$

В водном растворе кислотность спиртов снижается с увеличением молекулярной массы и разветвленности углеводородной цепи. Это связывают с увеличением положительного индуктивного эффекта алкильных заместителей в данном ряду и уменьшением устойчивости образующегося алкоксид-иона за счет локализации отрицательного заряда на атоме кислорода.

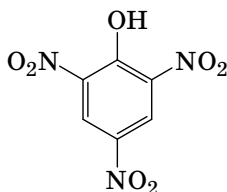
В целом, электроноакцепторные заместители ($-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{F}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$, $-\text{OR}$ и др.) увеличивают кислотность спиртов (уменьшают pK_a). Напротив, электронодонорные заместители (например, алкильные заместители) уменьшают кислотность спиртов (увеличивают pK_a). Сравнительная кислотность спиртов и соединений других классов схематически представлены ниже:



Фенолы имеют более ярко выраженные кислотные свойства, pK_a фенола (9,95) близко к pK_a циановодородной кислоты HCN. Более сильная кислотность фенола (его неслучайно называли ранее карболовой кислотой) по сравнению со спиртами обусловлена устойчивостью сопряженного фенолят-аниона:



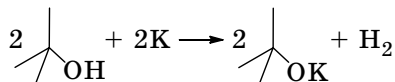
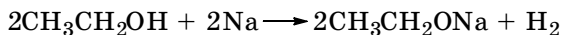
Введение электронодонорных заместителей в *орто*- и *пара*-положения к гидроксильной группе понижает кислотность фенола. Напротив, введение в эти положения электроноакцепторных заместителей способствует делокализации отрицательного заряда в фенолят-анионе и повышает кислотные свойства фенола. Так, например, пикриновая кислота



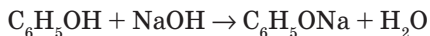
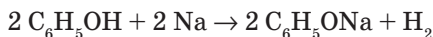
по силе близка к фосфорной кислоте.

Как слабые кислоты, спирты вступают в реакции со щелочными, щелочно-земельными и некоторыми другими металлами и с сильными основаниями, напри-

мер, гидридами или амидами металлов, реактивами Гриньяра. При этом образуются алкоголяты. Например, этилат натрия в реакции этанола с натрием и трет-бутилат калия в реакции трет-бутанола с калием:

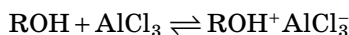
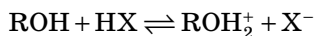


Фенолы в реакциях со щелочными металлами и при действии щелочей (в отличие от спиртов, которые со щелочами не реагируют) образуют феноляты:

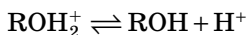


Оснóвные свойства спиртов

Спирты могут также вести себя как слабые основания Льюиса, образуя соли алкоксона с сильными минеральными кислотами, а также донорно-акцепторные комплексы с кислотами Льюиса. Обычно подобные реакции не останавливаются на указанной стадии и ведут к нуклеофильному замещению гидроксильной группы или отщеплению воды. Фенолы с кислотами не взаимодействуют.



Количественно оснóвность спиртов оценивают по константе оснóвности pK_b или связанной с ней константе кислотности сопряженной кислоты pK_{aH^+} :



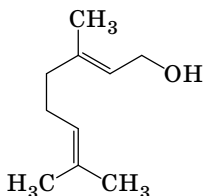
$$K_{aH^+} = \frac{[\text{ROH}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{ROH}_2^+]}$$

$$pK_{aH^+} = -\log K_{aH^+}.$$

Оснóвность спиртов возрастает с увеличением длины или разветвленности углеводородного радикала при гидроксильной группе. Это объясняется ростом положительного индуктивного эффекта радикала в данном ряду, приводящего к увеличению отрицательного заряда на атоме кислорода гидроксильной группы.

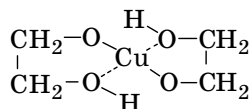
Узнайте больше. *Гераниол* — бесцветная или светло-желтая жидкость с запахом розы. Гераниол содержится в гераниевом, цитронелловом, розовом, лемон-грасовом эфирных маслах. Растворяется в этаноле и пропиленгликоле, плохо растворяется в воде.

Представляет собой смесь α - и β -форм: (2E)-3,7-диметилгекта-2,7-диен-1-ол и (2E)-3,7-диметилгекта-2,6-диен-1-ол соответственно.

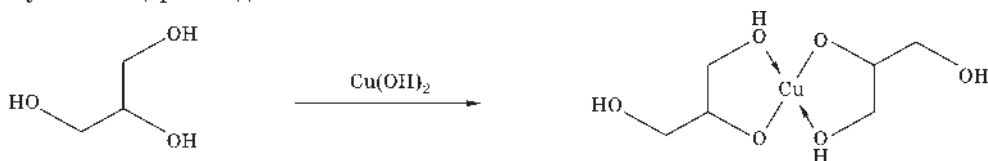


Гераниол относится к категории душистых масел, его используют для составления парфюмерных композиций, ароматизации мыла и моющих средств. Применяется также в синтезе других душистых веществ.

Гликоли обладают большей кислотностью, чем одноатомные спирты (для этиленгликоля $pK_a = 14,8$). Особенно легко идет замещение атома водорода на ионы тяжелых металлов в результате образования хелатных соединений:



Поскольку хелаты ярко окрашены, реакция используется как качественная на гликоли. Так, глицерин образует с гидроксидом меди в щелочной среде ярко-голубой глицерат меди:

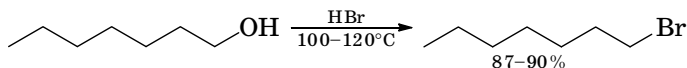


8.6.2. Нуклеофильное замещение

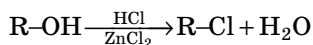
Атом углерода, непосредственно соединенный с гидроксильной группой, имеет частичный положительный заряд, что делает возможной атаку нуклеофильной частицы (галогенид-иона, аммиака, спирта и др.) по данному атому углерода с замещением гидроксильной группы на эту частицу. Гидроксильная группа является плохой уходящей группой, поэтому обычно необходима ее дополнительная активация.

Реакции нуклеофильного замещения в спиртах легче протекают в кислой среде, поскольку гидроксильная группа спирта протонируется, и фактической уходящей частицей является не гидроксид-ион OH^- , а молекула воды H_2O . Кислотными свойствами может обладать как сам реагент (часто используют галогеноводородные кислоты), так и специально добавленная неорганическая кислота, например серная.

Например, при действии бромоводородной кислоты при нагревании на гептан-1-ол образуется соответствующий *n*-гептилбромид с высоким выходом:



Действие на спирты хлорида цинка и хлороводородной кислоты приводит к образованию алкилхлоридов:

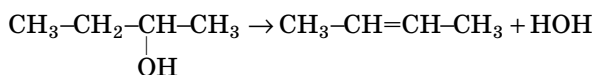


Данная реакция (*проба Лукаса*) позволяет различить первичные, вторичные и третичные спирты: первичные реагируют очень медленно, вторичные требуют не более 5 мин, а третичные спирты реагируют практически мгновенно. При этом образовавшийся алкилхлорид первоначально образует эмульсию со спиртом, которая затем расслаивается с образованием четкой границы раздела двух жидкостей.

$$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow{\text{PBr}_3} \left[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}^+\text{H} \begin{matrix} \text{PBr}_2 \\ \text{Br}^- \end{matrix} \right] \xrightarrow{-\text{HOPBr}_2} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Br}$$
$$\text{R-OH} \xrightarrow[\text{(-Py·HCl)}]{\text{H}_3\text{C-S(=O)-Cl}} \text{R-O-S(=O)-CH}_3 \xrightarrow{\text{NaI}} \text{R-I} + \text{MsONa}$$
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-OH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{-OH} \end{array} + \begin{array}{c} \text{HO-CH}_2 \\ | \\ \text{HO-CH}_2 \end{array} \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \quad \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \end{array}$$
$$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ | \quad | \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{O}^\bullet \\ | \quad | \quad | \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array} \xrightleftharpoons{\text{H}^+} \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ | \quad | \quad | \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{O}^+ \\ | \quad | \quad | \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array} \xrightleftharpoons[\text{H}]{-\text{H}_2\text{O}} \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \backslash \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$$

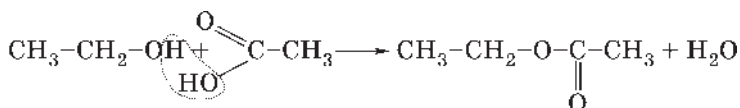
175

углерода, соседнего с углеродом при гидроксильной группе, т. е. образуется более устойчивый, более замещенный при двойной связи алкен:



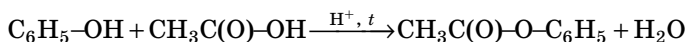
8.6.4. Этерификация

Этерификация — это реакция спиртов с карбоновыми кислотами с образованием сложных эфиров. При этом атом водорода отщепляется от гидроксильной группы спирта, а гидроксил — от карбоксильной группы карбоновой кислоты:



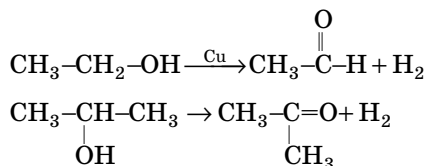
Реакция является обратимой, отвод образующейся воды позволяет существенным образом сместить равновесие в сторону прямой реакции.

Фенол реагирует с уксусной кислотой с образованием фенилацетата:



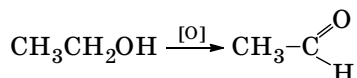
8.6.5. Дегидрирование

Газофазное дегидрирование (отщепление водорода) происходит при высоких температурах (200–300°C) в присутствии металлов (железа, цинка, меди). Продуктом реакции являются альдегиды (в случае первичных спиртов) или кетоны (в случае вторичных спиртов). Так, дегидрирование этанола дает этаналь (ацетальдегид), а пропан-2-ола — пропан-2-он (ацетон):

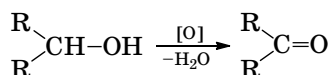


8.6.6. Окисление

Под действием различных окислителей первичные спирты окисляются до альдегидов и далее — до карбоновых кислот, причем остановить реакцию на стадии образования альдегидов, предотвратив их дальнейшее окисление, удастся только за счет использования специальных реагентов (хлорохромата пиридиния PCC и дихромата пиридиния PDC):



Вторичные спирты окисляются до кетонов. Реакцию обычно проводят под действием реагента Джонса ($\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$):



Дальнейшее окисление кетонов протекает только в жестких условиях и сопровождается разрушением углеродного скелета.

Третичные спирты окисляются только в очень жестких условиях с разрушением углеродного скелета.

Узнайте больше. Простейший прибор, позволяющий проводить тест на содержание алкоголя в крови водителей автотранспортных средств, основан на химической реакции окисления этанола бихроматом калия в сернокислой среде:



Для ускорения реакции в систему добавлялись следы серебряного катализатора. Раствор бихромата до реакции имеет желтую окраску, которая меняется на зелено-серую в ходе реакции.

Испытуемый дышит в трубку прибора, выдыхаемый им алкоголь окисляется бихромат-анионом, происходит изменение окраски наполнителя прибора, которая сравнивается с эталоном.



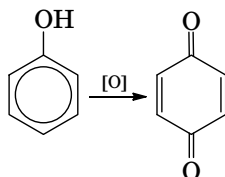
Следует иметь в виду, что положительную реакцию прибора могут вызвать пары метанола, ацетона (характерно для дыхания людей, больных диабетом), альдегидов, сероводорода. Если в помещении, где проводится тестирование, ощущается запах этих веществ, оно подлежит проветриванию до полного устранения запаха.



В настоящее время в алкотестерах широко используются полупроводниковые, инфракрасные и электрохимические датчики. Действие полупроводниковых датчиков основано на изменении проводимости в результате сорбции этанола особым пористым кристаллическим веществом. Работа инфракрасных датчиков базируется на процессе поглощения инфракрасного излучения парами этанола, т.е. такие датчики являются по сути спектрофотометрами, настроенными на определенную длину волны поглощения. Наконец, электрохимический датчик представляет собой электрохимическую ячейку с двумя платиновыми электродами.

Алкотестер выдает результат непосредственно в формате концентрации алкоголя, выраженной в мг этанола на 1 л выдыхаемого воздуха: на табло появляется надпись: «Содержание алкоголя х мг/л». Показания прибора в интервале 0,00–0,16* мг/л интерпретируются как отрицательный результат теста; показания прибора от 0,16 мг/л и выше — результат теста положительный.

Фенолы окисляются очень легко, что объясняется сильным электронодонорным действием гидроксильных групп. При стоянии на воздухе фенол окисляется и приобретает розовую окраску. Окисление фенола хромовой кислотой приводит к гидрохинону:



8.6.7. Реакции фенолов с участием бензольного кольца

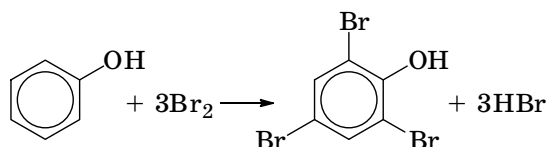
Реакции фенолов по ароматическому кольцу происходят по механизму S_E и протекают очень легко вследствие +М-эффекта гидроксильной группы.

Реакции замещения

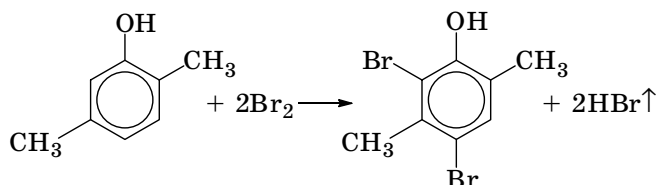
Гидроксильная группа относится к числу наиболее сильных донорных групп, она повышает реакционную способность бензольного кольца и направляет последующее замещение в *орто*- и *пара*-положения.

Галогенирование. Реакция с бромной водой является качественной реакцией на фенол: в ее результате выпадает характерный белый осадок 2,4,6-трибромфенола:

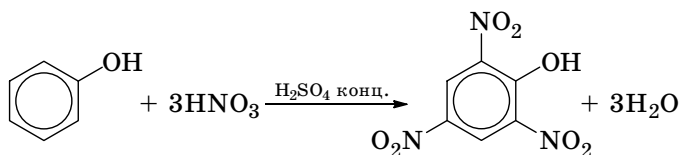
* Федеральный закон от 23.07.2013 г. № 196-ФЗ «О внесении изменений в Кодекс РФ об административных правонарушениях и статью 28 Федерального закона „О безопасности дорожного движения“».



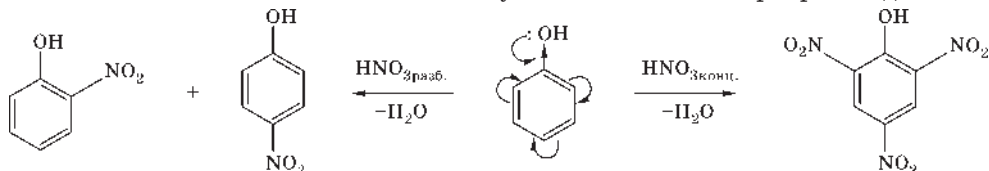
Замещенные фенолы бромруются в соответствии с правилами ориентации в ароматическом ядре, например бромирование 2,5-диметилфенола приводит к образованию 4,6-дибром-2,5-диметилфенола:



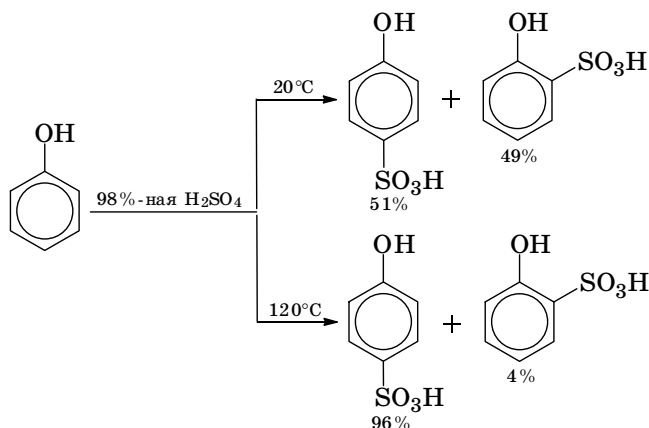
Нитрование. Реакция фенола с нитрующей смесью (смесью азотной и концентрированной серной кислот) приводит к образованию тринитропроизводного — 2,4,6-тринитрофенола:



Концентрированная азотная кислота дает тринитропроизводное, тогда как разбавленная азотная кислота позволяет получить смесь мононитропроизводных:

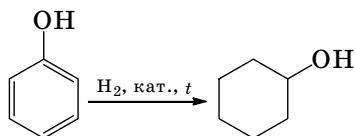


Сульфирование. При взаимодействии фенола с концентрированной серной кислотой при комнатной температуре образуется смесь *орто*- и *пара*-продуктов. При нагревании реакционной смеси до 120°C преобладает *пара*-продукт:

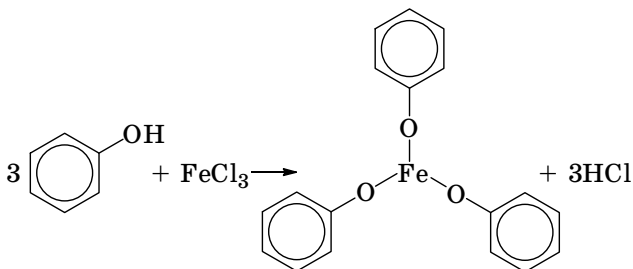


Реакции присоединения

Гидрирование. Каталитическое гидрирование фенола приводит к циклогексанолу:



Реакция с хлоридом железа (III). Взаимодействие с хлоридом железа (III) является качественной реакцией на фенолы. В водных растворах одноатомные фенолы взаимодействуют с хлоридом железа (III) с образованием комплексных фенолятов, которые имеют фиолетовую окраску; окраска исчезает после прибавления циановодородной (синильной) кислоты:



Двухатомные фенолы дают различную окраску с хлоридом железа (III) в зависимости от взаимного расположения гидроксильных групп. Так, пирокатехин дает изумрудно-зеленый цвет, резорцин — темно-фиолетовый, пирогаллол — красный, флороглюцин — фиолетово-голубой, а гидрохинон — зеленый, переходящий в желтый.

8.7. ПРИМЕНЕНИЕ

Этанол широко применяют в хлебопекарной промышленности, пивоварении, виноделии. Его используют как интермедиат в процессе получения органических соединений различных классов и в качестве растворителя в самых разнообразных целях. Он служит оксигенирующей добавкой (5–10%) к бензину для повышения октанового числа и снижения токсичности выхлопных газов. В производстве парфюмерной продукции этанол высшей очистки выступает растворителем душистых веществ.

Фенолы применяются в производстве пластмасс, для пропитки древесины с целью предохранения ее от гниения. Фенол является сильным дезинфицирующим средством.

Многоатомные спирты (прежде всего сорбит и ксилит) используют как пищевые добавки в качестве подсластителей: они менее калорийны, чем обычный сахар и не вызывают кариес.

Глицерин является пищевой добавкой E422. Его используют при изготовлении кондитерских, макаронных, хлебобулочных изделий. Он уменьшает клейкость макарон, улучшает консистенцию конфет, кремов, предотвращает быстрое зачерствение хлеба, проседание шоколада. Глицерин входит в состав ликеров, придает напиткам вязкость, сладкий вкус.

Водные смеси этиленгликоля, пропиленгликоля, глицерина, одноатомных спиртов и некоторых дополнительных добавок используют в качестве антифризов.

Ароматический спирт 2-фенилэтанол обладает легким цветочным запахом, поэтому заменяет натуральное розовое масло при изготовлении парфюмерной и косметической продукции. Этот спирт входит в состав парфюмерных композиций, косметического молочка, кремов, эликсиров, лосьонов.

Высшие жирные спирты являются важнейшим сырьем в производстве современных поверхностно-активных веществ (ПАВ) для синтетических моющих средств.

Спирты имеют важное применение в химии полимеров — их используют в качестве исходных мономеров для синтеза полимерных продуктов путем поликонденсации (например, в синтезе полиэфинов и полиуретанов).

8.8. БИОЛОГИЧЕСКОЕ ДЕЙСТВИЕ

Одноатомные предельные спирты довольно токсичны и вызывают наркотический эффект.

Метанол является сильным ядом (особенно при приеме внутрь) нервного и сердечно-сосудистого действия с выраженным кумулятивным эффектом; вызывает серьезные нарушения зрения вплоть до полной слепоты.

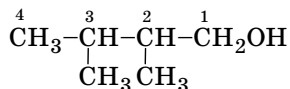
Этанол — тканевый яд, обладает высоким токсическим эффектом. Быстро всасывается через слизистую оболочку желудка и тонкого кишечника, достигая максимальной концентрации в крови через 60–90 мин после его приема. Избирательно накапливается в головном мозге, где его концентрация на 75% выше, чем в крови. Метаболические превращения этанола с образованием высокотоксичного ацетальдегида происходят преимущественно в печени, что постепенно приводит к ее циррозу. Этанол вызывает сначала возбуждение, а затем резкое угнетение центральной нервной системы, нарушает мозговые процессы. Употребление этанола приводит к нарушению важнейших функций организма, тяжелому поражению практически всех органов и систем. Оказывает эмбриотоксическое и тератогенное действие. Потребление в больших дозах приводит к летальному исходу. Смертельная доза этанола для взрослого человека составляет 4–8 г/кг массы тела.

Изопропанол по своему токсическому воздействию близок к этанолу, также вызывает угнетение центральной нервной системы и поражение внутренних органов. В высокой концентрации (около 3–4 г/кг массы тела) вызывает кому, конвульсии и приводит к летальному исходу.

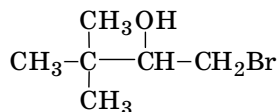
ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПИЧНЫХ ЗАДАНИЙ

1. Постройте структурную формулу спирта, имеющего название: 2,3-диметилбутан-1-ол.

Как видно из названия, основой должна быть углеродная цепь из четырех (-бутан-) атомов углерода, у первого из них должна находиться гидроксильная группа (-ол-), а у второго и третьего радикал метил (2,3-диметил-). Таким образом структурная формула 2,3-диметилбутан-1-ола выглядит следующим образом:

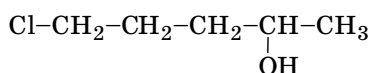


2. Дайте систематическое название соединению

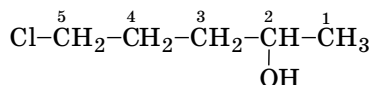


Самая длинная цепь, включающая атом углерода при гидроксильной группе, содержит четыре атома углерода, следовательно, базовое корневое слово в названии — бутан. Нумеруем цепь справа налево: гидроксильная группа находится у второго атома углерода цепи (в противоположном направлении локант больше и равен 3). Теперь смотрим на заместители: у первого атома углерода цепи имеется атом брома, а у третьего — два метильных радикала. В итоге получаем название: 1-бром-3,3-диметилбутан-2-ол.

3. Дайте систематическое название соединению



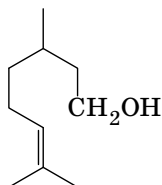
Пронумеруем цепь, выбрав такое направление нумерации, чтобы гидроксильная группа имела бы наименьший локант:



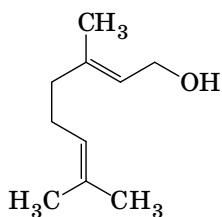
Углеродная цепь состоит из пяти атомов, следовательно, основой названия будет корневое слово «пент». Все С–С-связи одинарные, следовательно, речь идет о насыщенном углеводородном радикале «пентан». У второго атома углерода присутствует гидроксильная группа, следовательно, «2-ол». У пятого атома углерода располагается хлор — «5-хлор». Итоговое название спирта: 5-хлорпентан-2-ол

4. Составить структурные формулы цитронеллола (3,7-диметилокт-6-ен-1-ола) и гераниола (3,7-диметилокта-2,6-диен-1-ола).

Цитронеллол — 3,7-диметилокт-6-ен-1-ол. Основой является углеводород, состоящий из восьми атомов углерода (-окт-), от шестого атома исходит двойная связь (-окт-6-ен), в положении 3 и 7 углеводородной цепи присутствуют метильные группы (3,7-диметил-). Окончание -ол указывает на наличие функциональной группы ОН, она присутствует у первого атома углерода в цепи (-1-ол). В итоге получается структура:



Гераниол — 3,7-диметилокта-2,6-диен-1-ол. -Окта-2,6-диен- — диеновый углеводород, в котором двойные связи расположены у второго и у шестого атомов углерода. В третьем и седьмом положении цепи находятся метильные заместители. Функциональная ОН-группа — у первого атома углерода в цепи. Итоговая структура имеет вид:

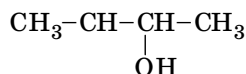


5. Постройте структурные формулы и дайте систематические названия спиртам $C_4H_{10}O$.

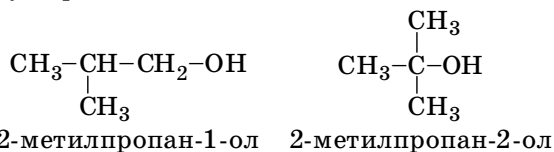
Начнем с простейшего линейного изомера — бутан-1-ола:



Изомерия, связанная с разным положением OH-группы, дает второй изомер — бутан-2-ол:



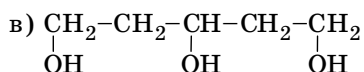
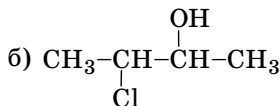
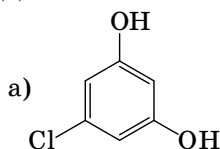
Структурные формулы следующих двух изомеров можно получить, если по-разному разветвить углеродный скелет:



Попробуйте самостоятельно привести примеры межклассовой изомерии для данного случая.

ПОПРОБУЙТЕ РЕШИТЬ САМОСТОЯТЕЛЬНО

Дайте названия спиртам:



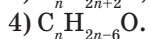
ПРОВЕРЬТЕ РЕЗУЛЬТАТИВНОСТЬ СВОЕЙ РАБОТЫ*

1. Гомологический ряд алканолов отображается общей формулой:

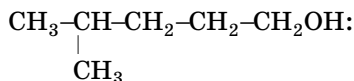
1) $C_n H_{2n} O$;

2) $C_n H_{2n-2} O$;

* Правильные ответы см. в Приложении 1.



2. Систематическое название спирта

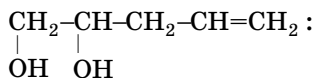


- 1) 2-метилпентан-5-ол;
- 2) 4-метилпентан-1-ол;
- 3) 3-изопропилпропан-1-ол;
- 4) изопентилметанол.

3. Систематическое название спирта $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$:

- 1) 1-гидроксиметил-2-метилэтен;
- 2) бут-2-ен-1-ол;
- 3) бут-2-ен-4-ол;
- 4) пропенилметанол.

4. Систематическое название спирта



- 1) пент-1-ен-4,5-диол;
- 2) пропенилглицерин;
- 3) метилпропениловый эфир;
- 4) пент-4-ен-1,2-диол.

5. Название соединения $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{OH}$:

- 1) 2-метил-3-этилбутан-1-ол;
- 2) 2-изобутилпропан-1-ол;
- 3) 3,4-диметилпентан-5-ол;
- 4) 2,3-диметилпентан-1-ол.

6. Какая изомерия невозможна для спирта $C_8H_{17}OH$?

- 1) Межклассовая;
- 2) углеродной цепи;
- 3) геометрическая;
- 4) положения функциональной группы.

7. Число изомеров C_3H_8O составляет:

- 1) один;
- 2) два;
- 3) три;
- 4) четыре.

8. Изомером этанола является:

- 1) пропанол;
- 2) диэтиловый эфир;
- 3) диметилловый эфир;
- 4) уксусный альдегид.

9. Изомером 2-метилпропан-1-ола является:

- 1) 2-метилбутан-1-ол;
- 2) метилизопропиловый эфир;
- 3) 2-метилбутан-2-ол;
- 4) пропан-1,2-диол.

10. Каталитическим восстановлением кетонов диводородом можно получить:

- 1) карбоновые кислоты;
- 2) первичные спирты;
- 3) вторичные спирты;
- 4) третичные спирты;

11. Наиболее сильными кислотными свойствами среди данных веществ обладает:

- 1) метанол;
- 2) этанол;
- 3) фенол;
- 4) глицерин.

12. Водные растворы этанола и глицерина можно различить реакцией с:

- 1) бромной водой;
- 2) металлическим натрием;
- 3) аммиачным раствором оксида серебра;
- 4) свежеприготовленным гидроксидом меди (II).

13. При нагревании этанола до температуры 140°C в присутствии концентрированной серной кислоты образуется:

- 1) этаналь;
- 2) этен;
- 3) пропанон;
- 4) диэтиловый эфир.

14. При дегидрировании какого вещества образуется кетон?

- 1) 2-метилбутан-1-ол;
- 2) этанол;
- 3) 2-метилфенол;
- 4) бутан-2-ол.

15. В схеме превращений «пропен → X → ацетон» вещество X является:

- 1) пропаном;
- 2) пропан-1-олом;
- 3) пропан-2-олом;
- 4) пропан-1,2-диолам.

16. В схеме превращений $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br} \rightarrow \text{X} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ вещество X является:

- 1) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$;
- 2) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$;
- 3) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$;
- 4) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$.

17. Фенилэтиловый эфир можно получить из:

- 1) C_6H_5Cl и C_2H_5OH ;
- 2) C_6H_5OH и C_2H_5Cl ;
- 3) C_6H_5OH и $HC\equiv CH$;
- 4) C_6H_5ONa и C_2H_5Br .

18. Не способен к внутримолекулярной дегидратации:

- 1) бутан-1,2-диол;
- 2) 2-метилбутан-2-ол;
- 3) 2,4-диметилфенол;
- 4) 3-фенилпропан-1-ол.

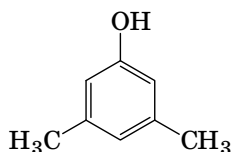
19. Вещество $C_8H_{10}O$, которое реагирует с натрием и гидроксидом натрия, а при реакции с бромной водой дает вещество $C_8H_7Br_3O$, называется:

- 1) этилфениловый эфир;
- 2) 2,4-диметилфенол;
- 3) 4-этилфенол;
- 4) 3,5-диметилфенол.

20. Изомерные спирты состава $C_5H_{12}O$ при дегидратации дают один и тот же алкен, при действии на который перманганатом калия в кислой среде образуется ацетон и уксусная кислота. Спирты называются*:

- 1) 2-метилбутан-1-ол;
- 2) 2-метилбутан-2-ол;
- 3) 2,2-диметилпропан-1-ол;
- 4) 3-метилбутан-2-ол;
- 5) пентан-2-ол.

21. Укажите соответствие между реагентами и продуктами их реакции с 3,5-диметилфенолом:



- | | |
|--------------------------------|-------------------------------------|
| 1) концентрированная HNO_3 ; | а) фенолформальдегидные смолы; |
| 2) Br_2 ; | б) 3,5-диметилфенолят калия; |
| 3) металлический Na; | в) 3,5-диметилфенолят натрия; |
| 4) $HCHO$; | г) 3,5-диметил-2,4,6-тринитрофенол; |
| 5) KOH . | д) 3,5-диметил-2,4,6-трибромфенол. |

* Два правильных ответа.

ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ

Краткие теоретические положения. *Простые эфиры* — органические соединения, имеющие общую формулу $R-O-R'$, где R и R' — углеводородные радикалы.

Симметричные простые эфиры — группы R и R' одинаковые.

Несимметричные простые эфиры — группы R и R' разные.

Гомологический ряд предельных простых эфиров выражается общей формулой $C_nH_{2n+2}O$.

Номенклатура — название заместителей в алфавитном порядке + «эфир» или алкокси-замещенные углеводороды.

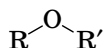
Особенности структуры: одинарные связи $C-O$, угол $C-O-C \approx 110^\circ$, слабополярные молекулы; две неподеленные электронные пары на атоме кислорода.

Химическая активность — более низкая, чем у спиртов и альдегидов.

Кислотно-основные свойства — основания Льюиса → высокая сольватирующая способность как растворителей.

Наиболее характерные химические реакции — кислотное расщепление, комплексообразование, окисление.

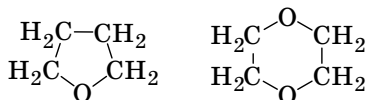
Простые эфиры — органические соединения общей формулой $R-O-R'$, где R и R' — углеводородные радикалы:



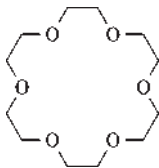
Если радикалы R и R' одинаковы, то простой эфир называют симметричным, если разные — несимметричным или смешанным.

В зависимости от характера углеводородных радикалов различают диалкиловые, диарилловые, арилалкиловые, алкилалкениловые (виниловые) и диалкениловые простые эфиры. Гомологический ряд предельных простых эфиров выражается общей формулой $C_nH_{2n+2}O$.

Некоторые кислородсодержащие гетероциклические соединения, такие как оксираны, оксоланы или 1,4-диоксаны, также причисляют к простым эфирам на основании сходства в их химических свойствах. Примером могут служить тетрагидрофуран и 1,4-диоксан:

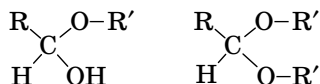


Относительно новым классом простых эфиров являются макроциклические полиэфиры, содержащие несколько атомов кислорода в цикле, называемые *краун-полиэфирами* (от *англ.* crown — корона)*, например:



Узнайте больше. Краун-эфиры и криптанды могут служить моделями биологических транспортных систем. Краун-эфиры оказались первыми синтетическими аналогами природных веществ, переносящих ионы щелочных металлов через клеточную мембрану. Природные переносчики катионов относятся к так называемым переключаемым ионофорам. Пройдя внутрь клетки, они под влиянием определенных воздействий выбрасывают катион и быстро возвращаются за следующим. Скорость таких челночных операций может достигать нескольких тысяч в секунду, причем нередко они движутся против градиента концентрации. Краун-эфиры действуют по тому же принципу, хотя и имеют менее сложную структуру.

Следует обратить внимание на то, что группировка $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ может встретиться и в составе органических соединений других классов, например полуацетали и ацетали:



В первом случае — это соединения, содержащие алкокси- и гидроксигруппу у одного и того же атома углерода: $>\text{C}(\text{OH})\text{OR}$, во втором — соединения, в молекулах которых одновременно две RO -группы находятся у одного атома углерода $>\text{C}(\text{OR})_2$.

Узнайте больше. Термин «супрамолекулярная химия» был введен нобелевским лауреатом Жаном Мари Леном (Нобелевская премия 1987 г. совместно с Ч. Педерсеном и Д. Крамом). Лен определил ее как химию межмолекулярных связей, изучающую ассоциацию двух и более химических частиц, а также структуру подобных ассоциаций.

Супрамолекулярная химия — химия за пределами молекул, изучает организованные ансамбли более высокого уровня сложности, такие как ассоциаты двух (и более молекул), удерживаемые межмолекулярными силами. Супрамолекулярная химия изучает всесторонние аспекты процессов образования комплексов типа «гость — хозяин» с участием органических молекул, взаимодействия молекулы «гостя» с молекулой «хозяина».

Супермолекулы — хорошо определенные, дискретные олигомолекулярные образования, возникающие за счет межмолекулярной ассоциации нескольких компонентов в соответствии с некоторой программой, работающей на основе принципов молекулярного распознавания.

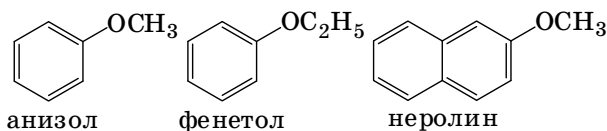
* В общем случае краун-соединениями называют макроциклические соединения, в циклах которых содержится не менее 12 атомов, из которых не менее четырех являются гетероатомами (O, S, N, P и др.), связанными между собой этиленовыми мостиками.

Супрамолекулярные ансамбли — полимолекулярные ассоциаты, возникающие в результате спонтанной ассоциации компонентов в специфическую фазу (пленка, слой, мембрана, везикула, мицелла, мезоморфная фаза, кристалл).

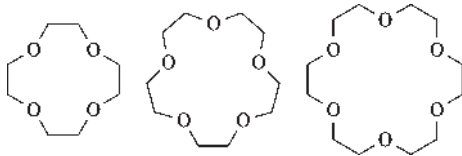
9.1. НОМЕНКЛАТУРА

Согласно радикало-функциональной номенклатуре название простого эфира включает названия соответствующих радикалов в алфавитном порядке и слово «эфир». Например, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_3$ — метилэтиловый эфир. Для симметричных эфиров перед названием органической группы вводят приставку *ди*-, например $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ — диэтиловый эфир.

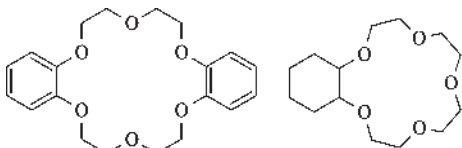
Для многих эфиров часто используют тривиальные названия, сложившиеся исторически, например



В названиях краун-эфиров первая цифра указывает на размер цикла, а вторая определяет число атомов кислорода в цикле. Например,



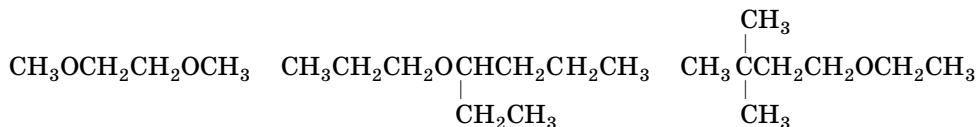
называются 12-краун-4, 15-краун-5 и 18-краун-6 соответственно, а замещенные краун-полиэфиры:



дибензо-18-краун-6 и циклогексано-15-краун-5 соответственно.

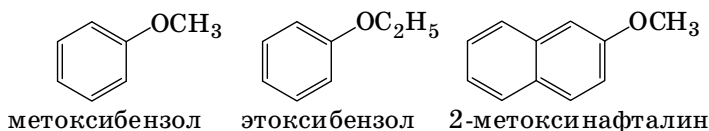
Заместительная номенклатура рассматривает простые эфиры как алкоксизамещенные углеводороды (алканы, алкены, алкины и др.). Корень слова формирует название самой длинной углеродной цепи. Префикс образуется добавлением окончания *-окси* к названию соответствующего радикала, например «метокси», «этокси», «бутокси», «фенокси» и т. п.

Например, представленным ниже структурным формулам простых эфиров

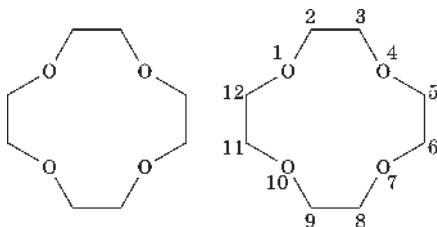


соответствуют названия 1,2-диметоксиэтан, 3-пропоксигексан, 1-этокси-3,3-диметилбутан.

Названия арилалкиловых эфиров базируются на названии соответствующего арена, например:



В заместительной номенклатуре краун-полиэфиры представляются как производные циклических углеводородов. Так, 12-краун-4:



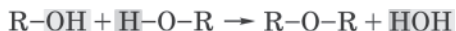
будет называться 1,4,7,10-тетраоксациклододеканом.

9.2. ПОЛУЧЕНИЕ

Наиболее распространенными в практике органического синтеза методами получения простых эфиров являются: межмолекулярная дегидратация спиртов, алкилирование спиртов, алкоксимеркурирование алкенов и синтез Вильямсона.

9.2.1. Межмолекулярная дегидратация спиртов

Этим методом получают симметричные простые эфиры из неразветвленных первичных спиртов. Реакцию проводят при нагревании (температура порядка 140°C) в присутствии серной кислоты. При этом в одной молекуле спирта происходит разрыв связи C–O, а в другой — связи O–H. Реакцию можно рассматривать как нуклеофильное замещение гидроксильной группы в одной молекуле спирта на алкоксигруппу из другой молекулы спирта:



Например, межмолекулярная дегидратация 2-бромэтанола дает бис-2-бромэтиловый эфир:



Широко применяемый на практике диэтиловый эфир получают нагреванием этанола до 130°C в присутствии концентрированной серной кислоты:



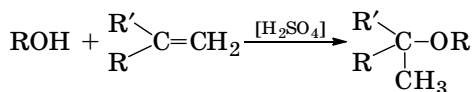
Побочным продуктом является этен.

Указанный метод является промышленным: именно так получают в промышленности диэтиловый, дибутиловый и ряд других простейших симметричных эфиров с числом атомов углерода в радикале R не более пяти. Диэтиловый эфир получают также дегидратацией этанола на оксиде алюминия при температуре около 300°C.

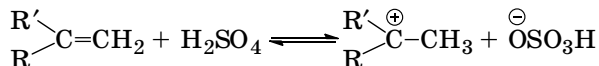
Третичные спирты в подобных условиях дегидратируются внутримолекулярно с образованием алкенов.

9.2.2. Алкилирование спиртов алкенами

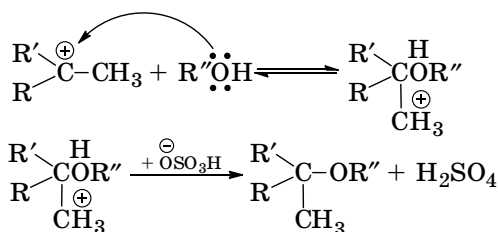
Алкилирование спиртов алкенами происходит в присутствии серной кислоты:



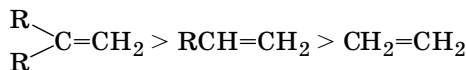
Серная кислота генерирует карбокатионы:



которые затем подвергаются атаке нуклеофилов, в роли которых выступают спирты:

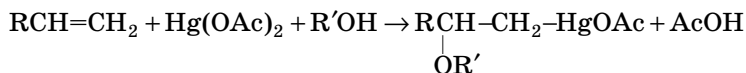


Эффективность реакции определяется стабильностью карбокатиона, поэтому соблюдается следующий ряд реакционной способности алкенов:

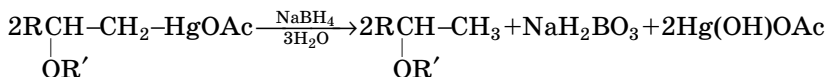


9.2.3. Алкоксимеркурирование алкенов

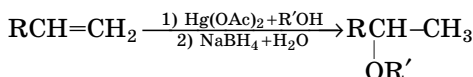
Алкоксимеркурирование алкенов — это реакция алкенов со спиртами в присутствии ртутьорганических соединений и последующее демеркурирование с образованием простого эфира. Как правило, первую стадию синтеза проводят с использованием диацетата ртути, при этом спирт используют одновременно и в качестве реагента, и в качестве растворителя.



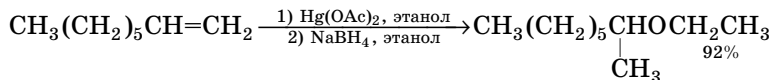
Демеркурирование проводят с помощью боргидрида натрия:



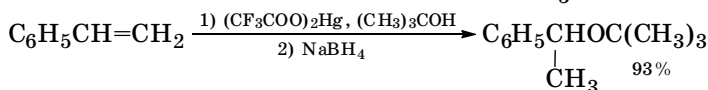
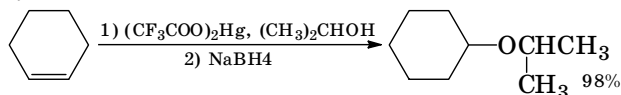
Суммарно:



Примеры синтезов:

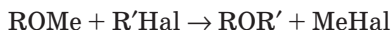


Для получения эфиров, содержащих третичную или вторичную алкильную группу в качестве электрофильного агента, целесообразно использовать трифторацетат ртути.

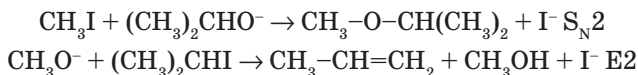


9.2.4. Синтез Вильямсона

Синтез простых эфиров по Вильямсону заключается во взаимодействии алко-голятов щелочных металлов R'OMe с алкилгалогенидами R'Hal, протекающем по S_N2-механизму замещения у насыщенного атома углерода:

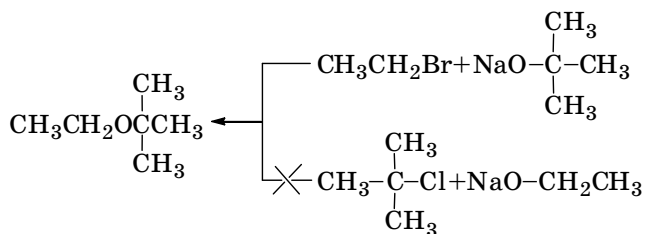


Реакция протекает гладко с метилгалогенидами и первичными алкилгалогенидами. В случае вторичных алкилгалогенидов реакция может быть осложнена побочной реакцией элиминирования (E2). Так, например, взаимодействие метил-иодида с изопропилат-анионом дает изопропилметиловый эфир с хорошим выходом, тогда как реакция изопропилиодида с метилат-анионом не приводит к образованию ожидаемого эфира — продуктом взаимодействия оказывается пропен:



В связи с этим при планировании синтеза несимметричных диалкиловых эфиров следует учитывать возможность двух комбинаций реагентов (R и R'), выбор делается на основании сравнения их реакционной способности. При этом следует помнить, что тенденция алкилгалогенидов вступать в реакцию дегидрогалогенирования уменьшается в следующем порядке: третичный > вторичный > первичный. В связи с тем, что третичные галогениды имеют повышенную склонность к элиминированию, их, как правило, не используют для синтеза простых эфиров.

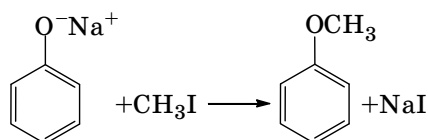
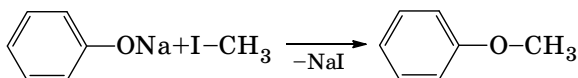
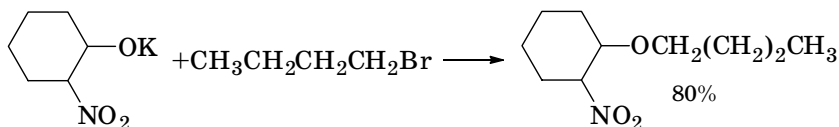
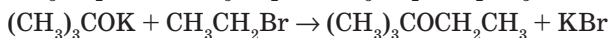
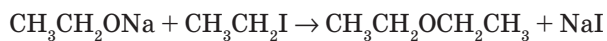
Например, возможные варианты реагентов для синтеза *трет*-бутилэтилового эфира:



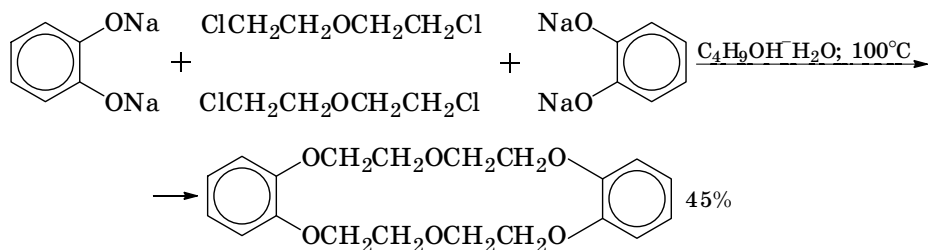
дают принципиально разные результаты: первая реакция легко происходит, вторая — не идет совсем.

Арилгалогениды обладают низкой реакционной способностью по отношению к нуклеофильному замещению, однако ее можно существенно повысить введением в ароматическое ядро каких-либо электроноакцепторных групп в *орто*- или *пара*-положении к галогену, например NO₂-группу.

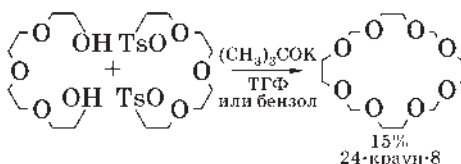
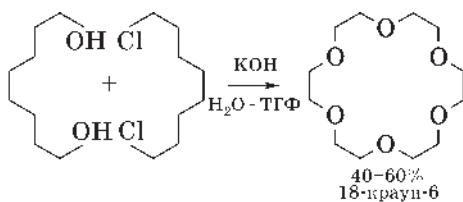
Примеры реакции Вильямсона:



Реакцию Вильямсона успешно применяют и для синтеза краун-полиэфиров. Первый краун-полиэфир — дибензо-18-краун-6 — был синтезирован в 1967 г. с помощью реакции Вильямсона между динатриевой солью пирокатехина и бис-2-хлорэтиловым эфиром

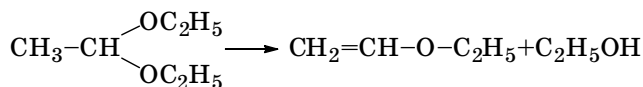


Другие краун-полиэфиры получают при конденсации дигалогенидов или дисульфонов с дианионами диолов. Например, 18-краун-6 — наиболее важный из краун-эфиров и 24-краун-8 синтезируют по схемам:

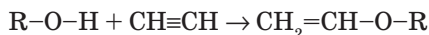


9.2.5. Получение ненасыщенных простых эфиров

Ненасыщенные простые эфиры могут быть получены различными способами, например термическим превращением ацеталей в присутствии оксида фосфора (V). Так, из диэтилацетала ацетальдегида получают винилэтиловый эфир:



Простые виниловые эфиры можно получить также реакцией этина со спиртами в присутствии кислых катализаторов:



Виниловые эфиры состава $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OR}$, где R — алифатические или ароматические углеводородные радикалы, легко синтетически доступны реакцией этина со спиртами в присутствии твердой щелочи (KOH), происходящей под небольшим давлением (*метод А. Е. Фаворского и М. Ф. Шостаковского*).

9.3. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

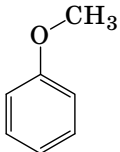
Простые эфиры представляют собой бесцветные жидкости с характерным (эфирным) запахом, практически не смешиваются с водой и неограниченно смешиваются с большинством органических растворителей.

Диметилловый и метилэтиловый эфиры при комнатной температуре газообразны (температуры кипения 23,6°C и 10,8°C соответственно). Низшие простые эфиры в большинстве своем представляют подвижные жидкости, малорастворимые в воде, очень легко воспламеняющиеся. Поскольку простые эфиры не могут образовывать межмолекулярные водородные связи, они не ассоциированы и поэтому значительно более летучи, чем спирты или фенолы с тем же числом атомов углерода. Они имеют меньшую плотность, чем вода, и за немногим исключением (например, циклические эфиры, 1,2-диметоксиэтан, полиэтиленгликоль) в ней нерастворимы или плохо растворимы.

Некоторые физические свойства важнейших представителей данного класса органических соединений представлены в таблице 9.1.

Т а б л и ц а 9.1

Физические свойства простых эфиров

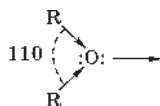
Название	Формула	Температура плавления	Температура кипения
Диметилловый эфир	CH_3OCH_3	-138,5°C	-24,9°C
Диэтиловый эфир	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$	-116,3°C	34,6°C
Диизопропиловый эфир	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOCH}(\text{CH}_3)_2$	-86,2°C	68,5°C
Анизол		-37°C	154°C

9.4. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

По сравнению со спиртами и альдегидами простые эфиры химически менее активны. Так, в отличие от спиртов, простые эфиры устойчивы к действию щелочей и щелочных металлов. Для получения абсолютного (безводного) диэтилового эфира, используемого в качестве растворителя для синтеза Гриньяра, его перегоняют над металлическим натрием, а затем хранят полученный эфир над натриевой лентой.

Реакционная способность простых эфиров невелика — они стабильны по отношению ко многим реагентам, однако весьма чувствительны к кислороду и легко образуют взрывоопасные гидропероксиды, требующие особых предосторожностей при работе с ними.

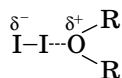
В молекулах простых эфиров имеются одинарные связи углерод–кислород C–O, угол между которыми C–O–C отличается от 180°:



По этой причине дипольные моменты двух C–O-связей не компенсируют друг друга и суммарный дипольный момент (μ) не равен нулю: молекулы простых эфиров слабо полярны и характеризуются небольшой величиной μ (например, для диэтилового эфира $\mu = 1,18$ Д).

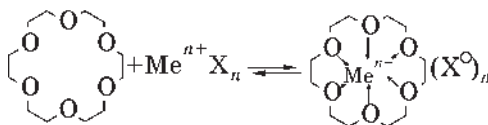
Второй особенностью строения простых эфиров является наличие двух неподеленных электронных пар у атома кислорода. По этой причине простые эфиры относятся к категории *оснований Льюиса*.

Как основания Льюиса простые эфиры образуют комплексы с галогенами, в которых эфир играет роль донора, а галоген — акцептора. Так, раствор йода в эфире окрашен в коричневый цвет, в отличие от фиолетовой окраски йода в растворах, в которых растворителем являются алканы. Это объясняется образованием комплекса вида:



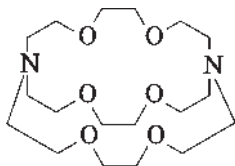
Принадлежность простых эфиров к основаниям Льюиса объясняет их высокую сольватирующую способность как растворителей. Эфиры образуют очень прочные комплексы с кислотами Льюиса — BF_3 , AlBr_3 , AlR_3 , SbCl_5 , SbF_5 , SnCl_4 , ZnCl_2 и т. д. состава 1:1 или 2:1.

Краун-полиэфиры образуют стабильные комплексы с катионами непереходных и переходных металлов. Ион металла находится в полости макроцикла и прочно удерживается благодаря донорно-акцепторным связям «кислород — металл». Стабильность этих комплексов зависит от соответствия диаметра катиона размеру полости кольца, а также от координационного числа катиона металла.



Комплексообразование краун-полиэфиров, их сернистых и азотных аналогов, а также полициклических краун-соединений — так называемых *криптандов* с

катионами металлов составляет самостоятельный раздел современной аналитической химии.



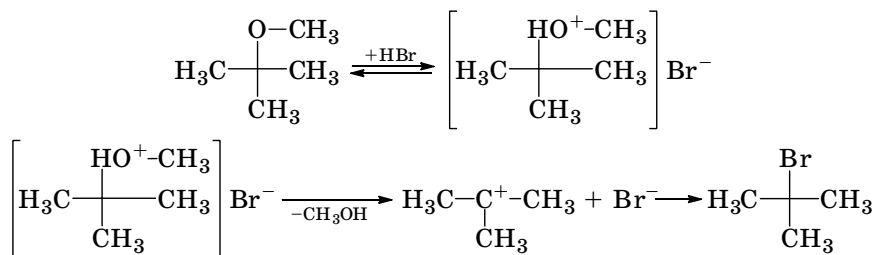
Криптан [2, 2, 2]

9.4.1. Кислотное расщепление

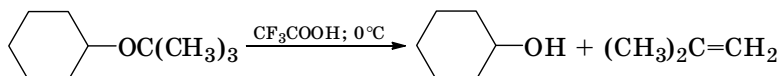
Реакция кислотного расщепления простых эфиров происходит при их нагревании до 120–150°C в концентрированных водных растворах галогеноводородных кислот, в частности 48% HBr или HI. HCl и HF в эту реакцию не вступают.

Кислотное расщепление простых эфиров происходит по механизму нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода. В зависимости от природы алкильных групп, связанных с кислородом, реализуется либо S_N1, либо S_N2 механизм.

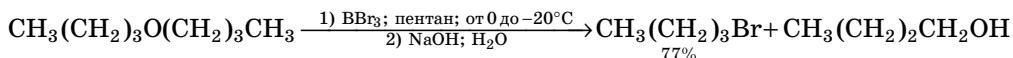
В случае третичных алкильных, бензильных или аллильных заместителей расщепление идет по механизму S_N1 с образованием карбокатиона в качестве интермедиата. Например, механизм расщепления *трет*-бутилметилового эфира под действием HBr с образованием метанола и *трет*-бутилбромида можно отобразить схемой:



S_N1 реакции идут в более мягких условиях, чем S_N2. В качестве кислотного агента часто используют трифторуксусную кислоту, например

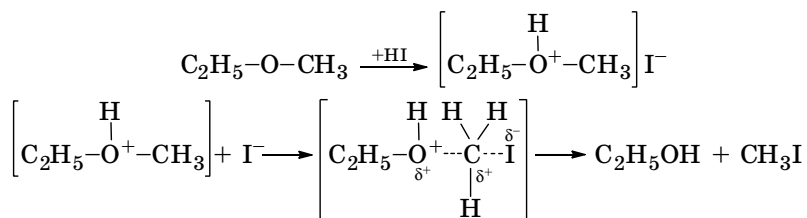


Наиболее мягкими реагентами для расщепления простых эфиров являются тригалогениды бора: BCl₃ или BBr₃. В этих случаях реакция происходит уже при –20°C, например



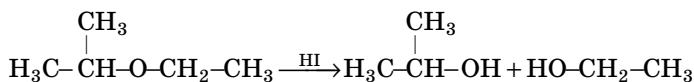
Столь мягкие условия проведения реакции особенно важны, если в процессе синтеза требуется избежать участия присутствующих в исходном эфире других функциональных групп или изомеризации углеродного скелета.

Если исходный эфир содержит первичные или вторичные алкильные группы, реализуется S_N2 механизм, в котором галогенид-ион атакует протонированную форму эфира по менее замещенному атому углерода. Так, реакция метилэтилового эфира с HI приводит к образованию этанола и метилиодида:

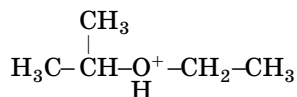


В этом случае расщепление отличается высокой региоселективностью и, как правило, образуется вторичный спирт и первичный алкилгалогенид.

Первоначально образующиеся алкилгалогениды способны в условиях реакции превращаться в соответствующие спирты. Так, при действии раствора йодоводорода на 2-этоксипропан получают пропан-2-ол и этанол:



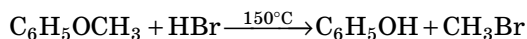
На первой стадии процесса происходит протонирование атома кислорода эфира с образованием катиона ряда алкилоксония:



Затем нуклеофил — йодид-ион — атакует соседний с кислородом стерически менее затрудненный вторичный атом углерода. В итоге образуются пропан-2-ол и этилиодид. Этилиодид в водной среде легко превращается в этанол, при этом происходит регенерация катализатора — HI.

Высокая степень сольватации хлорид- и фторид-ионов в водном растворе понижает нуклеофильность этих частиц, делая ее недостаточной для участия в реакции кислотного расщепления простых эфиров по S_N2 механизму.

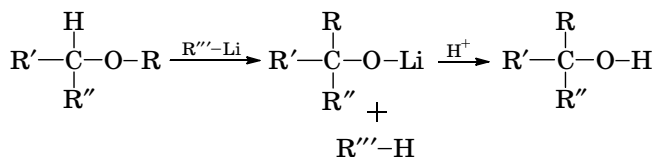
Кислотное расщепление алкилариловых эфиров происходит аналогичным образом. Например, реакция метилфенилового эфира с бромоводородной кислотой при 150°C приводит к образованию фенола и метилбромид:



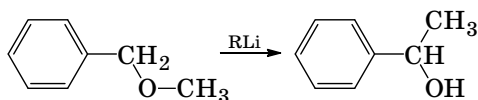
9.4.2. Перегруппировка Виттига

Перегруппировка простых эфиров в спирты под действием алкил- или ариллитиевых соединений R'''Li (например, метиллития, бутиллития, фениллития) была открыта Георгом Виттигом в 1942 г. и носит его имя.

Процесс происходит в соответствии со схемой:

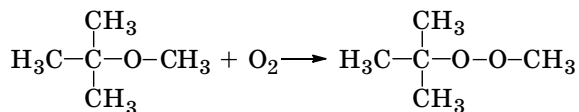


Например:



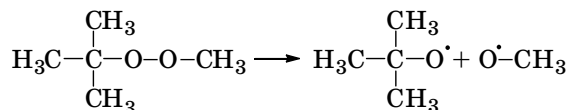
9.4.3. Реакция окисления

Простые эфиры легко окисляются кислородом воздуха с образованием пероксидов R-O-O-R' , например:



Эта реакция протекает по цепному радикальному механизму.

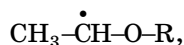
При перегонке простых эфиров в лабораторных условиях правилами техники безопасности запрещается перегонять их досуха, поскольку в этом случае происходит разложение образовавшихся пероксидов, сопровождающееся сильным взрывом:



По этой причине эфиры тщательно очищают от пероксидов перед перегонкой и применением с помощью восстановителей: солей железа (II) или олова (II).

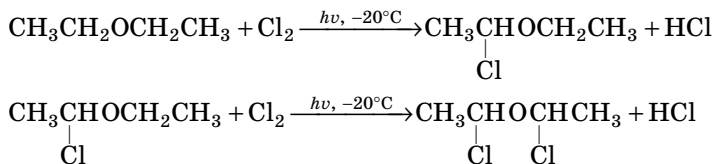
9.4.4. Реакция галогенирования

Галогенирование эфиров происходит по радикальному механизму и отличается высокой региоселективностью: оно осуществляется в α -положение по отношению к атому кислорода. Столь высокая региоселективность галогенирования объясняется относительной стабильностью радикала



в котором $2p$ -орбиталь неспаренного электрона взаимодействует с $2p$ -орбиталями неподеленной пары электронов атома кислорода.

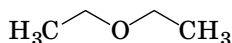
Например, радикальное хлорирование диэтилового эфира приводит к образованию следующих продуктов:



Атом галогена в α -галогензамещенных эфирах обладает высокой реакционной способностью и легко замещается под действием различных нуклеофилов, например:



Узнайте больше. *Этоксиэтан* (диэтиловый эфир) — бесцветная, прозрачная, очень подвижная, летучая жидкость со своеобразным запахом и жгучим вкусом. Легко воспламеняется, взрывоопасен.



Известен со времен алхимиков. Название эфир было дано этому веществу в 1729 г. Августом Фробениусом.

В медицине применяется как лекарственное средство общего анестезирующего действия. Более 100 лет являлся одним из основных общих анестетиков, в последнее время вытесняется из медицинской практики и в настоящее время применяется ограниченно. Это вызвано появлением новых средств и разработкой более совершенных методов анестезии.

Широко используется в качестве растворителя и экстрагента.

9.5. ПРИМЕНЕНИЕ

Простые эфиры широко используют в качестве растворителей, в роли реакционной среды при проведении синтезов, а также для экстракции.

Широкое использование простых эфиров в качестве среды при проведении синтеза металлоорганических соединений, в первую очередь реакции Гриньяра, а также реакций восстановления алюмогидридами и его производными, обусловлено их инертностью по отношению к соответствующим реагентам и низкими температурами кипения, позволяющими проводить реакции в мягких условиях.

Простые эфиры очень хорошо растворяют многие жиры, смолы и лаки. Наиболее широко используют диэтиловый эфир (C_2H_5)₂O, техническое название — серный эфир, поскольку его получают в присутствии серной кислоты. Диэтиловый эфир используют также для экстрагирования некоторых органических веществ, например спиртов из водных растворов, используя малую растворимость эфира в воде. В медицине серный эфир применяют для наркоза.

Диизопропиловый эфир (CH_3)₂CHOCN(CH₃)₂ используют как растворитель и как добавку к моторному топливу для повышения октанового числа.

Анизол $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$ и фенол $\text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ используют при получении красителей, лекарств и душистых веществ.

Дифениловый эфир (дифенилоксид) (C_6H_5)₂O отличается высокой температурой кипения (259,3°C) и химической устойчивости, поэтому его применяют в качестве теплоносителя в виде смеси с дифенилом (C_6H_5)₂. Такая смесь, называемая в технике даутермом, может работать как теплоноситель в широком диапазоне температур. Дифенил добавляют к дифениловому эфиру с целью избежать затвердевания последнего при остывании (температура плавления 28–29°C).

Ариловые эфиры — распространенные консерванты и антиоксиданты, применяются в парфюмерной промышленности. Некоторые простые эфиры обладают инсектицидным действием.

Применение краун-эфиров определяется прежде всего их избирательной способностью захватывать катионы определенного размера. Их применяют в технологических процессах, связанных с выделением и очисткой солей щелочных и щелочноземельных металлов, в аналитических исследованиях и работах, связанных с синтезом, когда нужно перевести неорганические соединения из водной фазы в органическую среду.

Краун-эфиры являются не только моделями систем, способных к избирательному связыванию. Оказалось, что они могут служить и моделями биологических транспортных систем. Краун-эфиры обладают противомикробной и противопаразитарной активностью, кроме того, из организма с их помощью выводятся ионы токсичных тяжелых металлов, а также радиоактивных изотопов цезия и стронция.

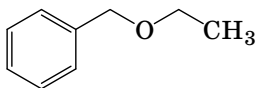
В радиохимии краун-эфиры помогают решать проблему переработки отходов ядерных производств. Первый этап — удаление с помощью краун-эфиров из переработанного ядерного горючего наиболее активных изотопов (стронций-90, цезий-137, технеций-99), на этой стадии предпочтительны S-содержащие краун-эфиры, поскольку они обладают повышенной радиационной стойкостью. Извлеченные изотопы используются затем в установках радиодиагностики, заменяющих рентгеновские аппараты, а также при создании долговременных источников тока для метеостанций, метеозондов и космических аппаратов. Следующий этап переработки ядерного топлива — извлечение с помощью краун-эфиров (специально подобранного состава) неизрасходованных урана и плутония, после чего объем подлежащих утилизации отходов становятся заметно меньше и к тому же отходы обладают слабой радиоактивностью.

Крауны и криптанды, как вещества, селективно связывающие те или иные ионы, перспективны для медицины как средства для лечения металлодефицитных и металлоизбыточных состояний.

На основе краун-эфиров созданы электропроводящие материалы нового типа.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПИЧНЫХ ЗАДАНИЙ

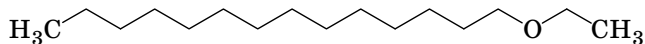
1. Дайте название простому эфиру



Радикало-функциональное название данного простого эфира, содержащего бензильный и этильный радикалы, связанные атомом кислорода, будет иметь вид: бензилэтиловый эфир (названия заместителей расположены в алфавитном порядке).

Согласно заместительной номенклатуре можно исходить из названия базового углеводорода: толуола — этокситолуол или бензола — (этоксиметил)бензол.

2. Дайте название простому эфиру

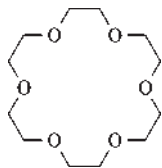


В приведенной структуре атомом кислорода соединены два алкильных радикала: этил и тетрадецил (14 атомов углерода). Радикало-функциональное название: тетрадецилэтиловый эфир (названия заместителей расположены в алфавитном порядке).

Согласно заместительной номенклатуре выбираем более длинную цепь, поэтому основой названия будет тетрадекан. Итоговое название: 1-этокситетрадекан.

3. Постройте структурную формулу: 1,4,7,10,13,16-гексаоксоциклооктадекана.

Наличие в названии слова «циклооктадекан» говорит о том, что цикл должен быть построен из восемнадцати атомов углерода. «1,4,7,10,13,16-гексаоксо-» означает, что атомы 1, 4, 7, 10, 13, 16 являются атомами кислорода. В итоге получается структура:



ПРОВЕРЬТЕ РЕЗУЛЬТАТИВНОСТЬ СВОЕЙ РАБОТЫ*

1. Гомологический ряд предельных простых эфиров выражается общей формулой:

- 1) $C_n H_{2n-2} O$;
- 2) $C_n H_{2n+2} O$;
- 3) $C_n H_{2n} O$;
- 4) $C_n H_{2n+1} O$.

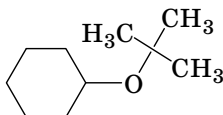
2. К классу простых эфиров относится:

- 1) CH_3CH_2OH ;
- 2) CH_3CH_2CHO ;
- 3) $CH_3CH_2OCH_3$;
- 4) $CH_3CH_2COOCH_3$.

3. К классу простых эфиров относится:

- 1) 3,5-дифенилфенол;
- 2) бифенил;
- 3) 2,5-дифеноксигекс-3-ен;
- 4) 2,5-дифенилгекс-3-ен.

4. Радикало-функциональное название эфира



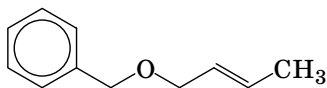
- 1) *трет*-бутиловый эфир циклогексанкарбоновой кислоты
- 2) *трет*-бутилциклогексильный эфир;
- 3) циклогексил-*трет*-бутиловый эфир;
- 4) циклогексильный эфир *трет*-бутановой кислоты.

5. Радикало-функциональное название эфира $CH_3CH_2OCH=CH_2$:

- 1) этилэтиловый эфир;
- 2) этилэтиловый эфир;
- 3) винильный эфир этанола;
- 4) этиловый эфир этеновой кислоты.

* Правильные ответы см. в Приложении 1.

6. Радикало-функциональное название эфира



- 1) бензил-*транс*-бут-2-ениловый эфир;
- 2) бутенфениловый эфир;
- 3) бут-2-ениловый эфир бензойной кислоты;
- 4) бензил-*цис*-бут-2-ениловый эфир.

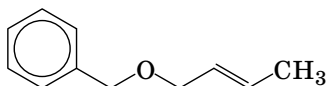
7. Название эфира $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ с точки зрения заместительной номенклатуры:

- 1) 1-бромэтоксипропан;
- 2) 1-пропокси-2-бромэтан;
- 3) 1-бром-2-пропоксиэтан;
- 4) 1-(2-бромэтокси)пропан.

8. Название эфира $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ с точки зрения заместительной номенклатуры:

- 1) 8-метоксиокт-4-ен;
- 2) окт-4-енилоксиметан;
- 3) 1-метоксиокт-4-ен;
- 4) окт-4-енилацетат.

9. Название эфира



с точки зрения заместительной номенклатуры:

- 1) 1-бензилокси-*цис*-бут-2-ен;
- 2) 4-бензилокси-*транс*-бут-2-ен;
- 3) 4-бензилокси-*цис*-бут-2-ен;
- 4) 1-бензилокси-*транс*-бут-2-ен.

10. Изомером диметилового эфира является:

- 1) пропанол;
- 2) диэтиловый эфир;
- 3) этанол;
- 4) метиловый эфир уксусной кислоты.

11. Изомером метилизопропилового эфира является:

- 1) 2-метилбутан-1-ол;
- 2) 2-метилпропан-1-ол;
- 3) 2-метилбутан-2-ол;
- 4) пропан-1,2-диол.

12. Нагревание этанола до 300°C в присутствии оксида алюминия приводит к образованию:

- 1) этена;
- 2) метилэтилового эфира;

- 3) диэтилового эфира;
4) этана.

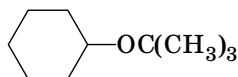
13. При нагревании диэтилацеталя ацетальдегида можно получить:

- 1) диэтиловый эфир;
2) дивиниловый эфир;
3) винилэтиловый эфир;
4) ацетон.

14. Фенилэтиловый эфир можно получить из:

- 1) C_6H_5Cl и C_2H_5OH ;
2) C_6H_5OH и C_2H_5Cl ;
3) C_6H_5OH и $HC\equiv CH$;
4) C_6H_5ONa и C_2H_5Br .

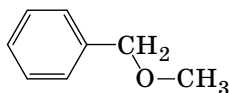
15. Кислотное расщепление *трет*-бутилциклогексилового эфира



действием трифторуксусной кислоты дает:

- 1) циклогексанол и метанол;
2) циклогексен и метанол;
3) циклогексанол и метилпропен;
4) циклогексан и ацетон.

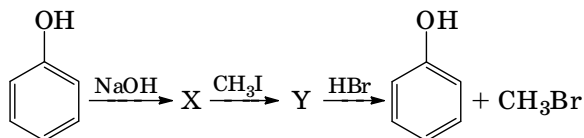
16. Перегруппировка Виттига бензилметилового эфира



приводит к образованию:

- 1) 1-фенилэтанола;
2) этилбензилового спирта;
3) 2-этилфенола;
4) 1-фенилпропан-1-ола.

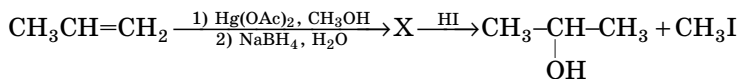
17. В схеме превращений



вещество Y является:

- 1) толуолом;
2) бензилметилowym эфиром;
3) метилфениловым эфиром;
4) стиролом.

18. В схеме превращений



вещество X является:

- 1) дипропеновым эфиром;
- 2) метилпропеновым эфиром;
- 3) изопропилметиловым эфиром;
- 4) диизопропиловым эфиром.

19. Реакцией алкена с метанолом получен простой эфир $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$, который при кислотном расщеплении дает *n*-пентан-1-ол. Его название:

- 1) *n*-пропилэтиловый эфир;
- 2) изопропилметиловый эфир;
- 3) изобутилметиловый эфир;
- 4) *n*-бутилметиловый эфир.

20. Простой эфир $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$, полученный синтезом Вильямсона из *трет*-бутилата натрия, расщепляется действием HBr на два продукта, одним из которых является этанол. Название простого эфира:

- 1) метил-*n*-пентиловый эфир;
- 2) метил-2,2-диметилпропиловый эфир;
- 3) *трет*-бутилэтиловый эфир;
- 4) *n*-бутилэтиловый эфир.

21. Укажите соответствие между реагентами и продуктами их реакции с метилфениловым эфиром:

- | | |
|---|-----------------------------|
| 1) концентрированная HBr , нагревание; | а) фенилхлорметиловый эфир; |
| 2) Cl_2 , $h\nu$; | б) метилфенилпероксид; |
| 3) концентрированная HI , нагревание; | в) фенол и метилбромид; |
| 4) O_2 воздуха. | г) йодметилфениловый эфир. |

АЛЬДЕГИДЫ

Краткие теоретические положения. *Альдегиды* — функциональные производные углеводородов.

Функциональная альдегидная группа:



Названия альдегидов образуются при добавлении суффикса *-аль* к соответствующему корневому слову, образованному из названия углеводорода с тем же числом атомов углерода.

Тип гибридизации атомов углерода в карбонильной группе: sp^2 .

Простейший представитель класса: $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ — метаналь (формальдегид).

Изомерия: изомерия углеродного скелета и межклассовая.

Химическая активность альдегидов является следствием природы альдегидной группы, ее полярности.

Химическое поведение альдегидов обусловлено наличием в их молекулах трех реакционных центров: электрофильного, кислотного и основного.

Химические реакции, наиболее свойственные альдегидам: реакции нуклеофильного присоединения по карбонильной группе $\text{C}=\text{O}$ + реакции с участием α -атомов водорода, соседних с карбонильной группой.

Органические соединения, содержащие карбонильную группу $>\text{C}=\text{O}$, называются *карбонильными соединениями*, или оксосоединениями. Карбонильные соединения делятся на две большие группы — альдегиды и кетоны.

Молекулы альдегидов (название было предложено Либихом от *лат. alcohol dehydrogenatus* — спирт, лишенный водорода) содержат карбонильную группу, связанную с атомом водорода и радикалом R, т. е. *альдегидную группу* $-\text{CHO}$. Общая формула альдегидов имеет вид:



Радикал R может быть любым: предельным, непредельным, ациклическим, циклическим, ароматическим и пр. В зависимости от строения углеводородных радикалов альдегиды бывают алифатическими, алициклическими и ароматическими.

Простейшим алифатическим кетоном является метаналь (формальдегид): HCHO .

Узнайте больше. Название формальдегид происходит от латинского *formi-*са — муравей. Его называют также муравьиным альдегидом. Впервые был получен А.М. Бутлеровым в 1859 г. Несколько позже (1867) А. Гофман получил формальдегид, пропуская смесь паров метанола с воздухом через накалившую серебряную спираль. Этот способ получения положен в основу современных методов производства формальдегида.



Формальдегид представляет собой бесцветный газ с характерным резким запахом. Является компонентом табачного дыма. Хорошо растворим в воде, спиртах и полярных органических растворителях. Водный раствор — формалин — содержит около 35–40% формальдегида. Токсичен, раздражающе действует на кожу и дыхательные пути. Используется для консервации биологических материалов (создание анатомических и других препаратов), а также в медицине как антисептик.

Общая формула предельных альдегидов — $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$.

Многоатомные альдегиды содержат две и более альдегидные группы. Простейшим диальдегидом является этандиаль (глиоксаль, щавелевый альдегид):

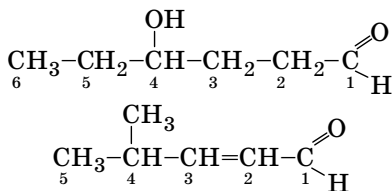


10.1. НОМЕНКЛАТУРА

По правилам *заместительной номенклатуры* названия альдегидов образуют, прибавлением суффикса *-аль* (для диальдегидов — суффикса *-диаль*) к названию соответствующего углеводорода с самой длинной углеродной цепью, включающей карбонильную группу. Обратите внимание: атом углерода альдегидной группы входит в число углеродных атомов этой цепи! При этом нумерация цепи всегда должна начинаться от карбонильной группы. Понятно, что альдегидная группа может находиться только на конце углеводородной цепи, поэтому в названии альдегида ее номер не указывают.

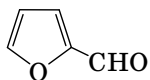
Например, метаналь $\text{H}-\text{CHO}$, этаналь $\text{H}_3\text{C}-\text{CHO}$, пропаналь $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CHO}$, пропеналь (акролеин) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CHO}$, бут-2-еналь (кротоновый альдегид) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$, пропианаль (пропаргиловый альдегид) $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CHO}$.

В более сложных случаях углеродную цепь группы *R* нумеруют, начиная с карбонильного углерода, затем с помощью числовых индексов указывают положение заместителей и их названия в алфавитном порядке. Так, например, альдегиды:

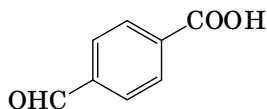


имеют названия 4-гидроксигексаналь и 4-метилгекс-2-еналь.

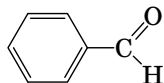
В случае циклических структур или гетероциклов к названию добавляют суффикс *-карбальдегид*, например 2-фуранкарбальдегид (фурфурол):



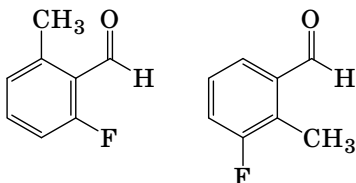
В случае полифункциональных соединений при наличии более старших, чем альдегидная, функциональных групп, для названия радикала $-\text{CHO}$ используют префикс «формил-», например, 4-формилбензойная кислота:



Названия ароматических альдегидов производят от родоначальной структуры ряда — бензальдегида:



Например, альдегиды



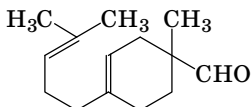
следует назвать: 2-метил-6-фторбензальдегид и 2-метил-3-фторбензальдегид соответственно.

Для некоторых альдегидов часто используют тривиальные названия, сложившиеся исторически. Наименование альдегидов по тривиальной номенклатуре, как правило, производят от названия соответствующих им карбоновых кислот с добавлением слова «альдегид». Например, HCHO — муравьиный альдегид (формальдегид), $\text{H}_3\text{C}-\text{CHO}$ — уксусный альдегид (ацетальдегид), $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$ — кротонный альдегид и др.

10.2. ИЗОМЕРИЯ

Изомерия альдегидов связана только со строением радикала R. Также возможна межклассовая изомерия с кетонами и спиртами.

Узнайте больше. 1-метил-4-(4-метилпент-3-енил)циклогекс-3-ен-1-карбальдегид, относящийся к терпеноидам, называют мирценалью. Этот альдегид представляет собой вязкую бесцветную жидкость, обладающую сильным цветочным запахом. Хорошо растворим в этаноле, но практически нерастворим в воде. Мирценаль применяют как компонент парфюмерных композиций и как отдушку для мыла.

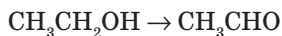


10.3. ПОЛУЧЕНИЕ

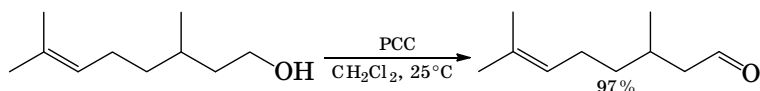
10.3.1. Окисление (окислительное дегидрирование) первичных спиртов

Наиболее распространенным способом получения альдегидов является окисление первичных спиртов, которое можно проводить различными окислителями, например комплексами триоксида хрома (в частности, *регентом Коллинза* — $\text{CrO}_3/\text{пиридин}$ или *регентом Кори*, РСС — хлорохроматом пиридиния $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+\text{CrO}_3\text{Cl}$), перманганатом калия, бихроматом калия в серноокислой среде и другими традиционными окислителями. Методика проведения реакции окисления предусматривает быструю отгонку образующегося альдегида во избежание более глубокого окисления: образующиеся альдегиды, как правило, окисляются далее быстрее, чем первичные спирты.

Так, действием бихромата натрия в серной кислоте на этанол можно получить этаналь:

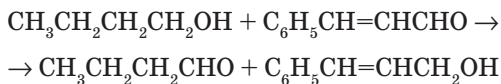


Применение селективных окислителей, не затрагивающих в ходе реакции кратную связь, например, реагента Кори (РСС), позволяет получать непредельные альдегиды с хорошим выходом:

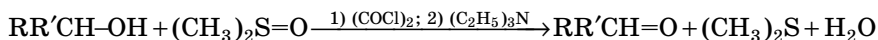


Окисление *по Оппенауэру* — это окислительное дегидрирование спиртов до карбонильных соединений действием другого карбонильного соединения в присутствии алкоголята металла (как правило, алюминия). Первичные спирты предварительно переводят в форму алкоголята и дегидрируют действием альдегида, имеющего температуру кипения на 50°C выше, чем продукт реакции. Последнее условие позволяет отгонять конечный альдегид из реакционной смеси, предотвращая протекание побочных реакций конденсации. В качестве дегидрирующего средства часто используют циклогексанон, коричный и анисовый альдегиды.

Например, реакция Оппенауэра с участием *n*-бутанола и коричневого альдегида позволяет получить бутаналь:



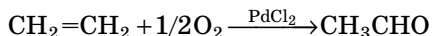
Окисление спиртов *по Сверну* происходит в очень мягких условиях — при -60°C . Реагентом в данном случае является диметилсульфоксид, активированный оксалилхлоридом:



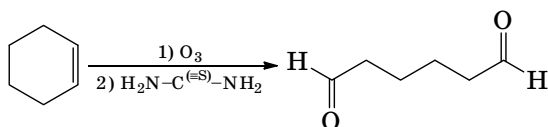
С помощью этой реакции можно получать альдегиды из первичных спиртов с высоким выходом, составляющим в большинстве случаев более 90%.

10.3.2. Окисление углеводородов

Каталитическое окисление алкенов происходит в присутствии катализаторов — соединений палладия:

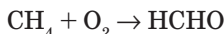


Альдегиды можно получить из симметричных дизамещенных или циклических алкенов реакцией озонлиза и последующим действием тиомочевины. Этим методом получают, например, гександиаль (адипиновый диальдегид) из циклогексена:

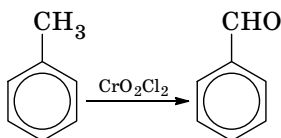


Озонолиз часто используют для установления положения двойной связи в молекуле алкенов.

Важным промышленным способом получения *формальдегида* (метаналь) является каталитическое окисление метана кислородом воздуха.

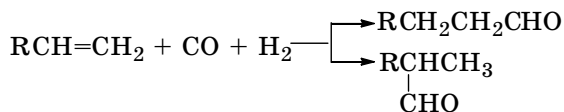


Окисление толуола проводят в присутствии диоксид-дихлорида хрома, при этом образуется бензальдегид:



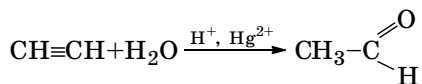
10.3.3. Гидроформилирование (оксосинтез) алкенов

Реакцию алкена с оксидом углерода (II) и водородом проводят при температуре 150°C и давлении 10–15 МПа в присутствии катализатора — $\text{HCo}(\text{CO})_4$:



10.3.4. Гидратация алкинов (реакция Кучерова)

Взаимодействие алкинов с водой происходит в присутствии солей Hg^{2+} и в случае этина (ацетилена) дает этаналь (ацетальдегид) CH_3CHO :

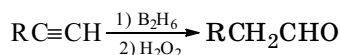


Эта реакция является основой промышленного метода получения ацетальдегида.

Реакция Кучерова с замещенными алкинами приводит к образованию кетонов.

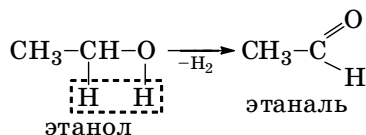
10.3.5. Гидроборирование алкинов

Взаимодействие алкинов с дибораном приводит к образованию *цис*-алкенил-боранов, которые легко окислить пероксидом водорода до соответствующих альдегидов:



10.3.6. Дегидрирование спиртов

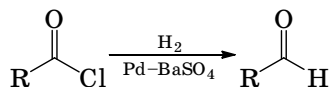
Реакцию проводят при атмосферном давлении и температуре 250–400°C в присутствии медного или серебряного катализатора. В ходе процесса выделяется диводород, который можно использовать без очистки в других процессах:



Дегидрирование имеет коммерческое значение в получении ацетальдегида из этанола: реакцию проводят при 270–300°C на медном катализаторе, активированном церием.

10.3.7. Восстановление производных карбоновых кислот

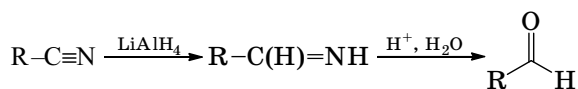
Прообразом современных методов получения альдегидов восстановлением производных карбоновых кислот послужила *реакция Розенмунда* — действие диводорода на ацилхлориды в присутствии палладия на сульфате бария или другом носителе (CaCO_3 , асбест, уголь, кизельгур) в качестве катализатора:



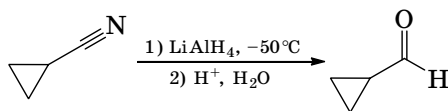
Этим методом можно получать алифатические, ароматические, алициклические и гетероциклические альдегиды. Активность катализатора искусственно снижают для предотвращения дальнейшего окисления получаемых альдегидов.

Сложные эфиры, хлорангидриды, амиды и нитрилы селективно восстанавливаются до альдегидов в реакции с комплексными гидридами, например с диизобутилалюминийгидридом (DIBALH), с хорошим выходом продуктов. Например, пивалиновый альдегид получают из пивалиновой (триметилуксусной) кислоты с выходом 67%, а циклогексанкарбальдегид из N,N-диметилциклогексанкарбоксамиды — с выходом 78%.

При участии в реакции сложных эфиров, ацилхлоридов и амидов кислот карбонильная группа не затрагивается. Нитрилы первоначально образуют альдимины, которые затем в условиях кислотного гидролиза превращаются в альдегиды:



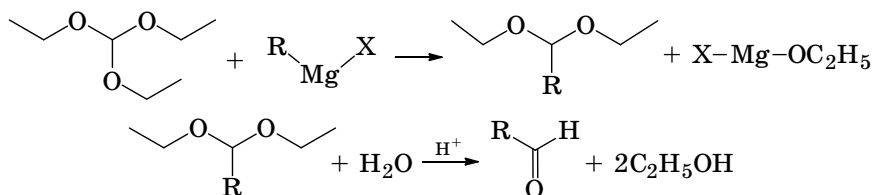
Например, восстановление циклопропанкарбонитрила алюмогидридом лития в диэтиловом эфире при низких температурах и последующий кислотный гидролиз приводят к образованию циклопропанкарбоксальдегида с выходом 70%:



В случае восстановления нитрилов практикуют обратный порядок прибавления реагентов: раствор алюмогидрида прибавляют к раствору нитрила в диэтиловом эфире при низких температурах. Если же прибавлять нитрил к раствору алюмогидрида, продуктом реакции оказывается первичный амин RCH_2NH_2 .

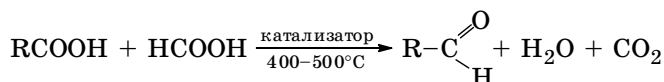
10.3.8. Реакция Бодру — Чичибабина

Алифатические и ароматические альдегиды могут быть получены реакцией реактивов Гриньяра RMgX с ортомуравьиным эфиром и последующим гидролизом образовавшегося ацетала:



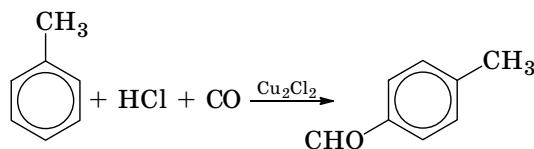
10.3.9. Реакция карбоновых кислот с муравьиной кислотой

Процесс происходит при высоких температурах $400\text{--}500^\circ\text{C}$ в присутствии катализатора (ThO_2 , MnO_2 , ZnO и др.):



10.3.10. Получение ароматических альдегидов

Одним из методов синтеза ароматических альдегидов является *реакция Гаттермана — Коха*: формилирование ароматических соединений (бензола и его алкилпроизводных) действием оксида углерода (II) и хлороводорода (частный случай реакции Фриделя — Крафтса). При этом альдегидная группа занимает *пара*-положение в бензольном ядре, например:

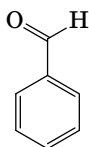


На практике реакцию проводят следующим образом: AlCl_3 растворяют в исходном ароматическом углеводороде, добавляют Cu_2Cl_2 и пропускают струю газовой смеси $\text{HCl} + \text{CO}$, действующих как хлорангидрид муравьиной кислоты (HCOCl).

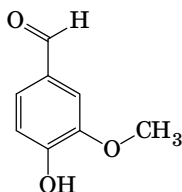
Узнайте больше. Многие альдегиды имеют приятный характерный запах, они входят в состав эфирных масел и содержатся в цветах, фруктах, плодах, душистых и пряных растениях. На практике их используют в качестве вкусовых добавок

к некоторым продуктам питания (например, к кондитерским изделиям), а также в парфюмерии и фармацевтике.

Бензальдегид содержится в горьком миндале и эфирном масле эвкалипта. Встречается также в косточках и семечках некоторых фруктов, особенно в абрикосах и персиках:

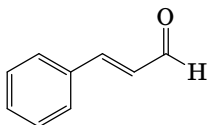


Ароматический альдегид ванилин (4-гидрокси-3-метоксибензальдегид) содержится в плодах тропического растения ванили. Синтетический ванилин — широко известная ароматизирующая добавка в кондитерские изделия:

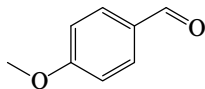


Алифатический альдегид нонаналь $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CHO}$ (тривиальное название — пеларгоновый альдегид) присутствует в эфирных маслах цитрусовых растений, обладает запахом апельсина, его используют как пищевой ароматизатор.

Коричный альдегид (3-фенил-2-пропеналь) является главной составляющей коричневого (до 90%) и кассиевого (до 75%) эфирных масел, обуславливающей их запах; содержится также в масле пачули, гиацинта:

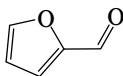


Анисовый альдегид (4-метоксибензальдегид) имеет пряный запах, напоминающий запах боярышника:

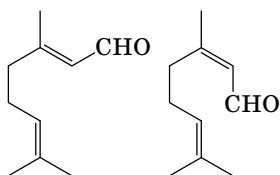


Фенилэтаналь имеет запах гиацинта.

Фурфурол (от *лат.* furfur — отруби) представляет собой жидкость с запахом свежего ржаного хлеба:



Монотерпеновый ациклический альдегид цитраль (3,7-диметил-2,6-октадиеналь) имеет насыщенный запах лимона и применяется в качестве отдушки средств бытовой химии, косметической и парфюмерной продукции. Цитраль представляет собой смесь E- и Z-изомеров:



10.4. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Первый представитель гомологического ряда алифатических альдегидов — метаналь (формальдегид) HCHO — при обычных условиях газ, альдегиды $\text{C}_2\text{--C}_5$ — жидкости, высшие — твердые вещества.

Формальдегид HCHO имеет резкий неприятный запах. Средние гомологи ряда альдегидов обладают устойчивым и очень характерным запахом (альдегидный запах). Высшие альдегиды ($\text{C}_7\text{--C}_{16}$) обладают приятным цветочным или фруктовым запахом и широко используются в парфюмерии.

Низшие гомологи довольно хорошо растворимы в воде, с увеличением размеров углеводородного радикала растворимость в воде падает.

Температуры кипения альдегидов существенно выше, чем у углеводородов с той же молекулярной массой, что связано с их высокой полярностью. Температуры кипения альдегидов, как правило, несколько ниже, чем изомерных им кетонов. Альдегиды кипят при более низких температурах, чем спирты с тем же числом углеродных атомов, например пропаналь кипит при $48,8^\circ\text{C}$, а пропан-1-ол — при $97,8^\circ\text{C}$. Это объясняется отсутствием ассоциации молекул за счет межмолекулярных водородных связей, столь характерной для спиртов. На практике это свойство используется в синтезе альдегидов из спиртов: различия в температурах кипения позволяют легко отделить альдегиды перегонкой.

Температуры кипения альдегидов с неразветвленным строением углеродной цепи выше, чем у их разветвленных изомеров. Например, валериановый альдегид кипит при $100,4^\circ\text{C}$, а изовалериановый — при $92,5^\circ\text{C}$.

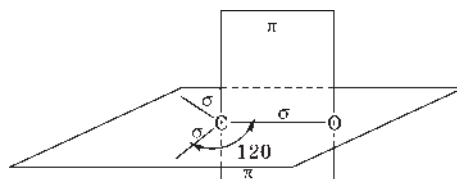
10.5. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Химические свойства альдегидов обусловлены присутствием в их молекуле активной карбонильной группы, в которой двойная связь сильно поляризована в силу большой электроотрицательности кислорода. В результате на карбонильном атоме углерода возникает заметный положительный заряд:



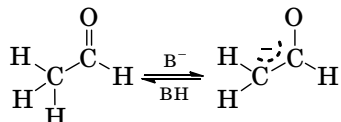
Атом углерода в карбонильной группе находится в состоянии sp^2 -гибридизации. Углы R--C--H , R--C--O и H--C--O составляют приблизительно 120° (где R — алкил).

Электронная плотность между атомами C и O распределена неравномерно и значительно смещена к более электроотрицательному атому O . В результате карбонильная груп-



па приобретает повышенную реакционную способность, что проявляется в разнообразных реакциях нуклеофильного присоединения (A_N) по двойной связи $C=O$. При этом активность карбонильных соединений, т. е. скорость протекания реакций, зависит от величины положительного заряда на атоме углерода карбонильной группы: чем больше этот заряд, тем больше скорость реакции.

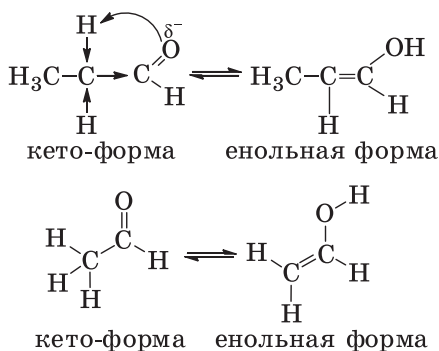
Кроме того, альдегидам свойственны реакции с участием α -атомов водорода, соседних с карбонильной группой. Их реакционная способность связана с электроноакцепторным влиянием карбонильной группы, которое проявляется в повышенной полярности связи $C-H$. Альдегиды проявляют свойства слабых кислот: под действием оснований они отщепляют протон от α -метиленовой группы и превращаются в енолят-анион:



Благодаря способности образовывать енолят-ионы альдегиды вступают в ряд химических реакций, где эти частицы выступают как нуклеофилы. В частности, им свойственны реакции конденсации.

Наличие неподеленных электронных пар на атоме кислорода карбонильной группы альдегидов придает им свойства оснований Льюиса. Правда, альдегиды являются очень слабыми основаниями, существенно более слабыми, чем вода и спирты, однако подчас именно основные свойства выступают в роли главного фактора, влияющего на ход химических реакций. Основные свойства альдегидов проявляются в их способности координироваться с кислотами Льюиса (H^+ , $ZnCl_2$, $AlCl_3$, BF_3 и др.). В кислой среде альдегиды протонируются с образованием оксониевого катиона.

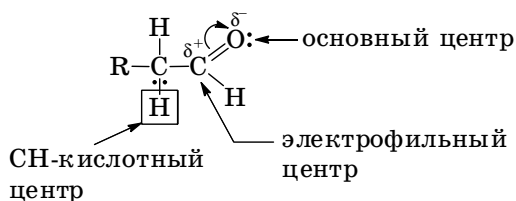
Кислотные свойства атомов водорода при α -углеродном атоме и основность карбонильного кислорода создают предпосылки для кето-енольной таутомерии. *Таутомерия* — это тип изомерии, при которой происходит быстрое самопроизвольное обратимое взаимопревращение структурных изомеров — таутомеров. При этом устанавливается равновесие между таутомерными формами, одна из которых называется кето-формой, а вторая — енольной* формой:



* «Енол» — спирт (-ол), в молекуле которого присутствует двойная (ен-) $C=C$ -связь.

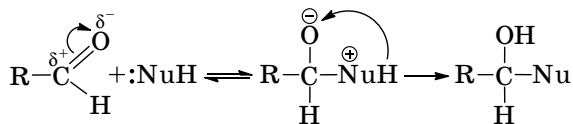
Для подавляющего большинства оксоединений это равновесие смещено в сторону кето-формы. Процесс перехода кето-формы в енольную называют енолизацией. Скорость енолизации возрастает в присутствии кислот и оснований.

Итак, в молекуле альдегида можно выделить три реакционных центра: электрофильный, кислотный и основной:



10.5.1. Реакции нуклеофильного присоединения

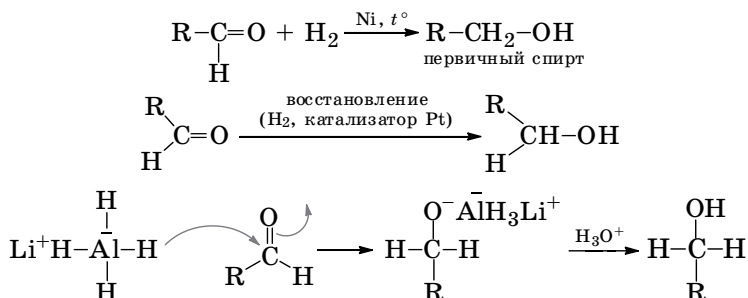
В общем виде механизм реакций нуклеофильного присоединения по карбонильной группе $\text{C}=\text{O}$ можно представить следующим образом: первоначально происходит атака и последующее присоединение нуклеофильной частицы $:\text{NuH}$ к карбонильному атому углерода, что вызывает разрыв π -связи $\text{C}=\text{O}$ карбонильной группы, затем протон мигрирует к отрицательно поляризованному атому кислорода и образуется конечный продукт реакции:



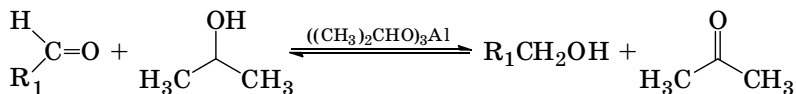
Альдегиды способны присоединять нуклеофильные реагенты различной природы: нейтральные (аммиак, амины, вода, спирты, тиолы и др.) и анионные (цианид-ион CN^- , алкоколяты, гидрид-ион H^- , карбанионы и др.). За исключением реакций восстановления комплексными гидридами типа алюмогидрида лития LiAlH_4 , а также взаимодействия с реагентами Гриньяра, процессы присоединения являются обратимыми.

Реакции восстановления

Гидрирование. При действии молекулярного H_2 (в присутствии катализатора Pt, Ni Ренея, Ru) или водорода в момент образования «in statu nascendi» (натрий в спирте или амальгама натрия в воде) либо других восстанавливающих реагентов, например комплексных гидридов (LiAlH_4 , LiBH_4 , NaBH_4), альдегиды восстанавливаются, образуя первичные спирты:



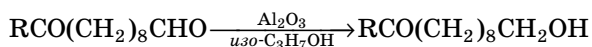
Реакция Меервейна — Понндорфа — Верлея — Оппенауэра. В реакции Меервейна — Понндорфа — Верлея в качестве восстановителя используют изопропилат алюминия в среде безводного изопропанола. При этом образуются соответствующий первичный спирт и ацетон:



Реакция обратима. Для смещения равновесия слева направо необходимо непрерывно отгонять образующийся ацетон из реакционной смеси.

Обратную реакцию окисления спиртов до соответствующего карбонильного соединения с помощью кетонов или альдегидов называют *реакцией Оппенауэра*.

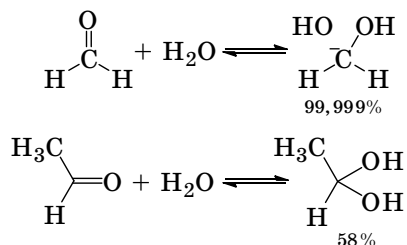
В модифицированной реакции Меервейна — Понндорфа — Верлея высокоселективное восстановление альдегидов осуществляют изопропанолом в присутствии безводного оксида алюминия:



Гидратация

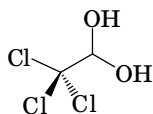
Обратимость нуклеофильного присоединения к альдегидам хорошо иллюстрируется их реакцией с водой. Реакция гидратации катализируется как кислотами, так и основаниями.

Низшие альдегиды довольно легко гидратируются в водном растворе. Так, формальдегид гидратирован на 99,999%, ацетальдегид — на 58%:



Образующиеся в процессе гидратации альдегидов 1,1-диолы (гем-диолы), как правило, неустойчивы и легко превращаются обратно в исходные карбонильные соединения, отщепляя молекулы воды. Однако с ростом величины положительного заряда на атоме углерода устойчивость 1,1-диолов повышается и некоторые из них могут быть выделены из реакционной смеси. Например, хлораль CCl_3CHO легко присоединяет воду с образованием устойчивого аддукта — хлоральгидрата.

Узнайте больше. *Хлоральгидрат* (2,2,2-трихлорэтан-1,1-диол) — бесцветное кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде, этаноле и ацетоне. Впервые получено Юстусом Либихом в 1832 г. реакцией хлорирования этанола.

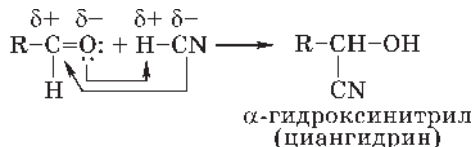


Одно из первых синтетических снотворных и седативных (успокаивающих) средств: его физиологическое действие было описано в еще в 1869 г. Благодаря син-

тетической доступности и низкой стоимости широко применялся в медицинской практике второй половины XIX — первой половины XX в., после чего был в значительной степени вытеснен другими препаратами. Однако продолжает использоваться в анестезии.

Образование циангидринов

Препаративно значимой реакцией альдегидов является их взаимодействие с циановодородной (синильной) кислотой и цианидами металлов с образованием α -гидроксинитрилов (циангидринов) — соединений, содержащих гидроксильную и циано-группы у одного и того же атома углерода:

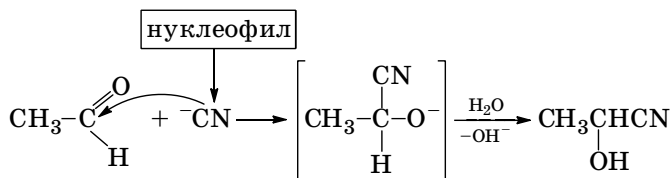


Реакция катализируется основаниями.

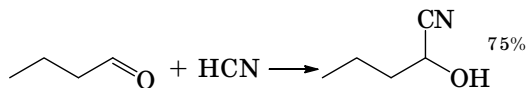
Реакция образования циангидринов имеет важное синтетическое значение, так как позволяет удлинить углеродную цепь на один атом углерода.

Механизм реакции заключается в нуклеофильной атаке цианид-иона на положительно поляризованный атом углерода карбонильной группы, после чего возникающий промежуточный продукт стабилизируется путем присоединения протона из воды.

Например, этаналь взаимодействует с цианид-ионами с образованием 2-гидроксипропаннитрила:

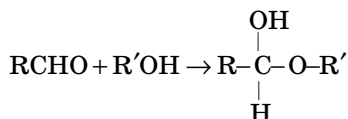


Циангидрины образуются, как правило, с высокими выходами. Так, при действии циановодородной кислоты на бутаналь образуется 2-гидроксипентаннитрил с выходом 75%:

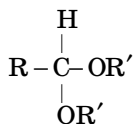


Реакция со спиртами

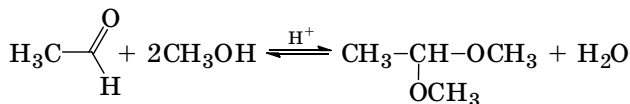
При взаимодействии со спиртами альдегиды образуют полуацетали — соединения, содержащие одновременно алкокси- и гидроксигруппы у одного и того же атома углерода:



Полуацетали могут далее реагировать с еще одной молекулой спирта, образуя полные ацетали — соединения, где у одного атома углерода находятся одновременно две алкокси-группы:



Реакцию катализируют кислоты и основания, например:

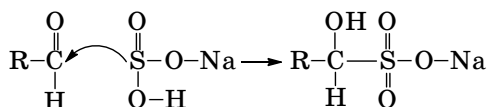


С точки зрения структуры ацетали могут рассматриваться как диалкиловые эфиры гидратов альдегидов.

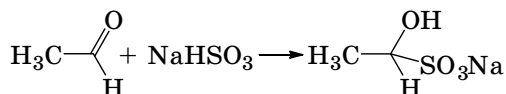
Ацетали очень устойчивы к действию щелочей, однако в присутствии разбавленных кислот они быстро разлагаются на исходные альдегид и спирт. На этом основано использование реакции образования ацеталей в многостадийном органическом синтезе для «защиты» активной альдегидной группы от нежелательных реакций: защитную группу легко снять.

Образование бисульфитных производных

Взаимодействие альдегидов с гидросульфитом натрия NaHSO_3 приводит к образованию их бисульфитных производных:



Например:



Реакция проходит через стадию нуклеофильного присоединения гидросульфит-аниона и последующую стадию миграции протона.

Бисульфитные производные представляют собой хорошо кристаллизующиеся вещества, которые часто спонтанно кристаллизуются уже в ходе реакции или могут быть легко осаждены избытком гидросульфита. Это позволяет использовать данную реакцию для выделения альдегидов из смесей с другими веществами, для их очистки и хранения, поскольку исходные альдегиды могут быть легко регенерированы нагреванием бисульфитного производного с разбавленными кислотами или карбонатом натрия.

Реакция бисульфитных производных с цианидом калия позволяет перевести их в соответствующие циангидрины.

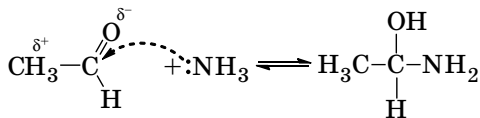
Реакция с аммиаком и его производными

Реакция альдегидов с аммиаком и его производными протекает как совокупность нуклеофильного присоединения и последующего отщепления: O-атом карбо-

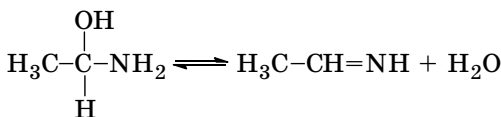
нильной группы, войдя в состав молекулы воды, покидает молекулу альдегида в связи с происходящим процессом дегидратации.

Реакцию альдегидов с аммиаком проводят, пропуская сухой (лишенный влаги) аммиак через эфирный раствор альдегида.

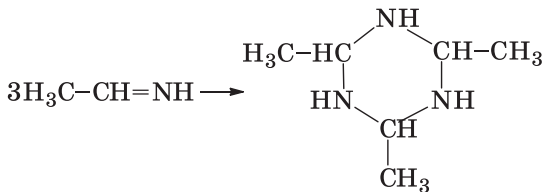
С точки зрения механизма реакции происходит присоединение молекулы NH_3 к положительно поляризованному атому углерода карбонильной группы и последующая миграция протона от атома азота к атому кислорода:



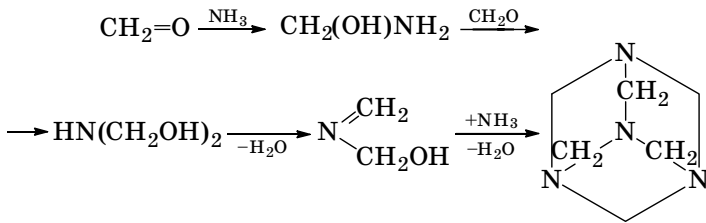
Образовавшийся продукт присоединения (аминоспирт), как правило, неустойчив и перегруппировывается с выделением воды и образованием двойной связи C=N, результатом этого превращения является имин:



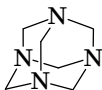
Имины склонны к тримеризации. Например, из ацетальдегида и аммиака через стадию этанимина образуется 2,4,6-триметилгексагидро-1,3,5-триазин:



Результатом взаимодействия формальдегида с аммиаком является каркасное соединение гексаметилентетрамин, структурно подобное адамантану и используемое в медицине как препарат уротропин:



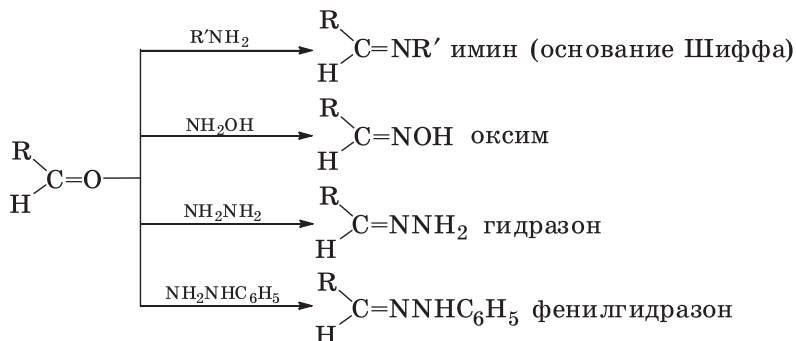
Узнайте больше. *Уротропин* — белое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде и этаноле. Обладает сладковатым вкусом. Впервые получен А. М. Бутлеровым в 1859 г.



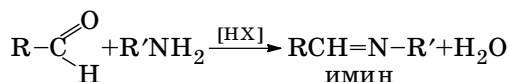
Используется как медицинский препарат (антисептическое средство) уже более 100 лет, что является своеобразным рекордом для синтетических лекарственных

средств. Часто применяется в сыроделии, а также для консервации икры. В пищевой промышленности зарегистрирован как консервант E239. Однако с 1 июля 2010 г. был запрещен для использования. Применяется также в бытовых целях в качестве сухого горючего.

В результате реакций альдегидов с производными аммиака образуются азотсодержащие соединения различных классов:

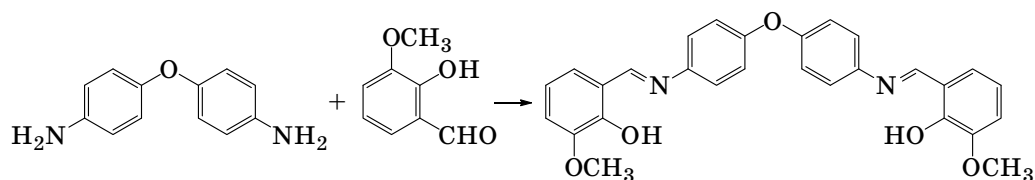


В реакции альдегидов с первичными аминами образуются имины. Нуклеофильное присоединение амина к атому углерода альдегидной группы приводит к образованию нестойкого 1,1-аминоспирта, который затем дегидратируется до имина:



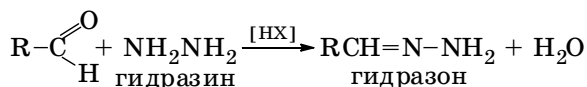
Вторичные амины образуют с альдегидами енамины. Обычно в качестве вторичных аминов используют гетероциклические амины (пирролидин, пиперидин, морфолин и др.).

Примером реакции альдегида с амином может служить взаимодействие 4,4'-диаминодифенилового эфира с *o*-ванилином:



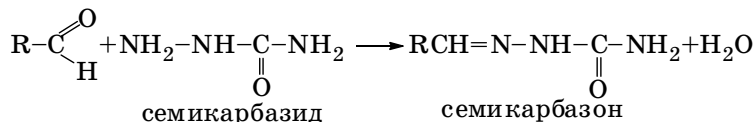
Реакция идет в метаноле при комнатной температуре, выход основания Шиффа, выделяемого из реакционной смеси в виде оранжевых кристаллов, составляет 97%.

В реакции альдегидов с гидразином образуются соответствующие гидразоны:

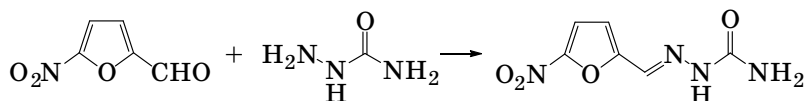


Реакция альдегидов с 2,4-динитрофенилгидразином (*тест Бреди*) позволяет распознать разные типы альдегидов: с алифатическими альдегидами образуется желтый или оранжевый осадок, с ароматическими альдегидами — красный осадок соответствующего гидразона.

Продукты реакции альдегидов с семикарбазидом называют семикарбазами:

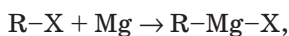


Примером реакции альдегидов с семикарбазидом может служить синтез семикарбазона 5-нитрофурфура — антимикробного лекарственного препарата, известного под названием фурацилин:



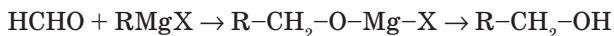
Реакция Гриньяра

При добавлении раствора алкил- или арилгалогенида в абсолютном диэтиловом эфире к магниевой стружке легко происходит экзотермическая реакция, магний растворяется, образуя магниорганическое соединение — реактив Гриньяра:

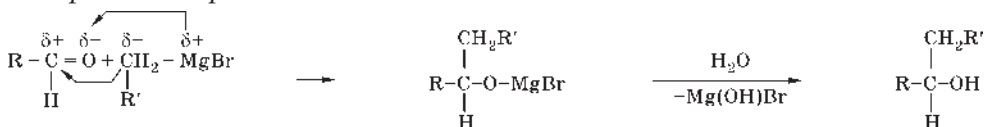


где R — алкильный или арильный радикал; X — галоген.

Взаимодействием реактива Гриньяра с формальдегидом можно получить практически любой *первичный спирт* (кроме метанола). Для этого продукт присоединения реактива Гриньяра гидролизуют водой:



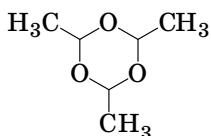
При введении в реакцию других алифатических альдегидов могут быть получены *вторичные спирты*:



Реакции полимеризации

Полимеризация альдегидов протекает с раскрытием двойной связи C=O.

Так, при стоянии при комнатной температуре этаналь тримеризуется с образованием циклического тримера — паральдегида:

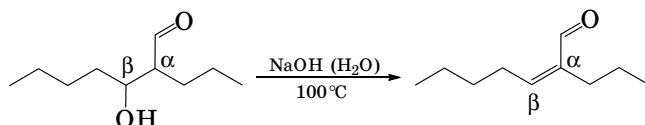


Скорость тримеризации увеличивается в присутствии минеральных кислот.

Особую склонность к полимеризации проявляет формальдегид. При упаривании в вакууме водных растворов формальдегида образуется смесь циклических соединений, среди которых преобладают триоксан (или триоксиметилен) и линейные продукты с длиной цепи $n = 8-12$ (параформ):

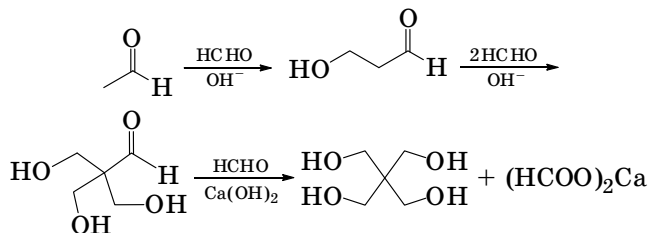
Поэтому конденсацию называют *альдольной*. Альдольную конденсацию открыли независимо друг от друга А. Бородин и Ш. Вюрц.

Полученный альдоль способен дегидратироваться, поскольку α -водородный атом приобретает повышенную подвижность под влиянием гидроксильной и карбонильной групп. В результате получается α,β -ненасыщенный альдегид:

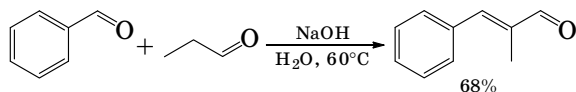


Такую конденсацию называют *кетоновой* по тривиальному названию первого соединения в ряду α,β -ненасыщенных альдегидов. Получившийся на последней стадии кетоновый альдегид, обладая всеми свойствами альдегидов, может далее участвовать в альдольной и кетоновой конденсации при взаимодействии с очередной порцией альдегида, из которого он и был получен. Это удобный способ удлинения углеродной цепи.

Реакционная способность альдегида в рассматриваемой реакции определяется величиной частичного положительного заряда на атоме углерода карбонильной группы. Поэтому среди альдегидов наибольшей активностью обладает формальдегид. В присутствии формальдегида конденсация других альдегидов практически не происходит, что удобно использовать при проведении синтеза. Если формальдегид используется в избытке, то реакция не останавливается на стадии образования альдоля, а протекает дальше с участием других α -водородных атомов метиленовой компоненты. Данное явление используется в синтезе важного промышленного продукта — пентаэритрита ((2,2-бис(гидроксиметил)пропан-1,3-диола):

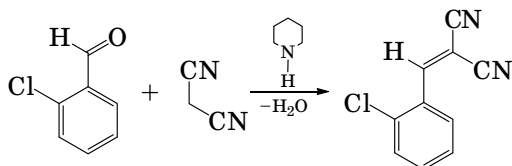


Перекрестная альдольная конденсация, протекающая между ароматическими альдегидами и алифатическими карбонильными соединениями, называется *реакцией Клайзена — Шмидта*:

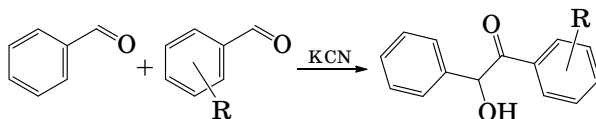


Конденсация Кневенагеля. Это одна из разновидностей альдольно-кетоновой конденсации. В качестве метиленовой компоненты (источника карбанионов) в этом случае применяются: малоновая кислота, ее полуэфир и полный эфир, циануксусная кислота и ее эфиры, динитрил малоновой кислоты, 1,3-дикетоны и других соединениях. В указанных соединениях метиленовая группа значительно активирована соседними с ней радикалами, в результате чего ее кислотность значительно повышена.

Например, в случае динитрила малоновой кислоты реакция происходит согласно схеме:



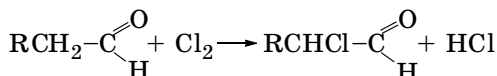
Бензоиновая конденсация. Для ароматических и гетероциклических альдегидов характерна бензоиновая конденсация, заключающаяся во взаимодействии двух молекул альдегида с образованием α -оксикетона (ацилоина). Реакция катализируется цианид-анионом:



10.5.2. Реакции α -метиленовой группы

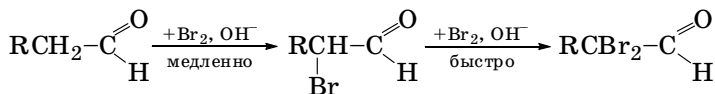
Галогенирование

При использовании в процессе галогенирования альдегидов дигалогенов (например, Cl_2 , Br_2 или I_2) происходит замещение атома водорода при α -углеродном атоме по отношению к карбонильной группе на галоген:



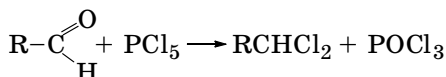
Опыт показывает, что подобные реакции имеют ряд кинетических особенностей. Во-первых, скорость реакции не зависит от природы карбонильного соединения. Во-вторых, скорость реакции не зависит от концентрации галогена. Наконец, реакция катализируется как кислотами, так и основаниями. Все это указывает на главенствующую роль процесса енолизации в данном случае.

Обычно процесс галогенирования не заканчивается на стадии получения моногалогенпроизводного, так как в результате введения в α -положение к карбонильной группе электроноакцепторного атома галогена, следующий атом водорода при α -углеродном атоме приобретает повышенную кислотность. Поэтому образующиеся моногалогенпроизводные реагируют быстрее в системе последовательных реакций:



Для получения моногалогенкарбонильного соединения галогенирование проводят в условиях кислотного катализа.

Если в качестве галогенирующих агентов использовать галогениды фосфора или серы, реакция идет иначе, и продуктами галогенирования являются дигалогеноалканы:



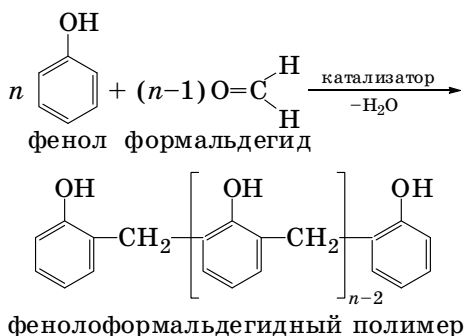
Реакции поликонденсации

Поликонденсация — это процесс образования высокомолекулярных соединений из низкомолекулярных, сопровождающийся выделением побочного вещества (воды, аммиака, хлороводорода и др.).

При полимеризации, в отличие от поликонденсации, выделения побочных веществ не происходит. Продукты поликонденсации (исключая побочные вещества) так же, как и продукты полимеризации, называются полимерами.

Конденсация альдегидов с фенолами идет с удалением карбонильного атома О (в виде воды), а метиленовая группа CH_2 или замещенная метиленовая группа CHR встраивается между двумя молекулами фенола.

В результате поликонденсации фенола с формальдегидом в присутствии катализаторов образуются фенолоформальдегидные смолы, из которых получают пластмассы — фенопласты (бакелиты). Фенопласты — важнейшие заменители цветных и черных металлов во многих отраслях промышленности. Из них изготавливается большое количество изделий широкого потребления, электроизоляционные материалы и строительные детали.



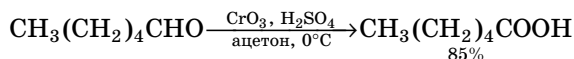
10.5.3. Реакции окисления

Альдегиды значительно легче, чем спирты, окисляются до соответствующих карбоновых кислот. Альдегиды являются значительно более сильными восстановителями, чем кетоны. Ароматические альдегиды подвергаются окислению легче, чем алифатические.

Реакции окисления альдегидов используют для качественного определения их присутствия в смесях органических соединений. Самым простым примером является обесцвечивание подкисленного раствора перманганата калия.

Окисление альдегидов до карбоновых кислот происходит дикислородом O_2 или при действии слабых окислителей, таких как гидроксид меди (II) или аммиачный раствор оксида серебра. Последняя реакция сопровождается образованием серебряного зеркала на внутренней поверхности реакционного сосуда (пробирки или колбы), поэтому ее используют для качественного обнаружения альдегидной группы.

Окисление альдегидов *реактoм Джонса* (триоксид хрома в серной кислоте) приводит к образованию карбоновых кислот с высокими выходами, например, *n*-гексаналь дает *n*-гексановую кислоту с выходом 85%:

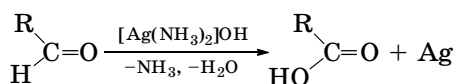


Реакция происходит при низких температурах и с большой скоростью, однако ее протекание в сернокислой среде в значительной мере ограничивает синтетические возможности в связи с ограниченной устойчивостью альдегидов в этих условиях и возможностью изомеризаций.

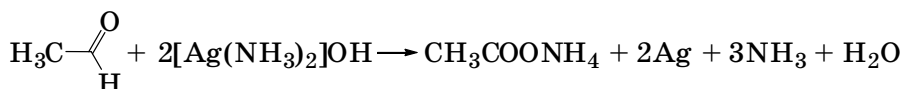
Аммиачный раствор оксид серебра (*реактив Толленса*) готовят непосредственно перед опытом, добавляя к раствору нитрата серебра раствор гидроксида аммония:



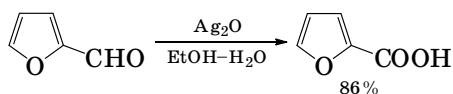
В растворе аммиака оксид серебра образует комплексное соединение (гидроксид диамминсеребра (I)), при действии которого на альдегид происходит окислительно-восстановительная реакция. Альдегид окисляется в соответствующую кислоту (точнее, в ее аммонийную соль), а комплексный катион восстанавливается до металлического серебра, которое и дает характерный блестящий налет на стенках пробирки — серебряное зеркало:



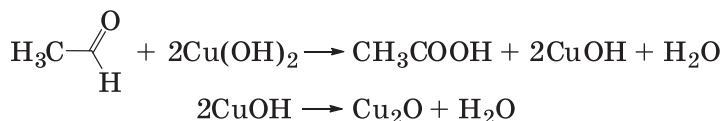
В случае этаналь:



Окисление реактивом Толленса характеризуется высокими выходами продуктов реакции, например для фурфурола:



Другая качественная реакция на альдегиды заключается в их окислении *реактивом Фелинга*, который готовят добавлением к раствору сульфата меди определенной концентрации эквивалентных количеств щелочного раствора сегнетовой соли (калия-натрия тартрата). При окислении альдегида светло-голубой гидроксид меди (II) превращается в желтый гидроксид меди (I) при комнатной температуре. Если подогреть раствор, то гидроксид меди (I) превращается в оксид меди (I) красного цвета, который плохо растворим в воде и выпадает в осадок:

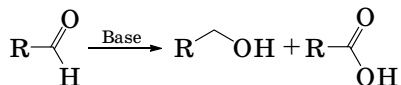


Альдегиды восстанавливают *реактив Ниландера* (щелочной раствор гидроксида висмута (III) и винной кислоты) до металлического висмута характерного черного цвета.

Чувствительным качественным реагентом на альдегиды является фуксинсерная кислота (водный раствор фуксина, обесцвеченный диоксидом серы): раствор становится красно-фиолетовым даже при наличии следов альдегидов.

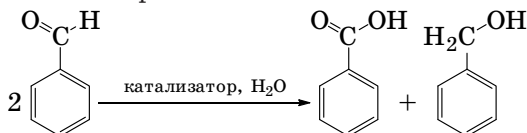
Альдегиды, не имеющие атомов водорода при α-углеродном атоме, способны участвовать в *реакции Канницаро* — реакции диспропорционирования, в которой одна молекула альдегида окисляется (с образованием спирта — продукта восста-

новления), а другая восстанавливается (с образованием карбоновой кислоты — продукта окисления):



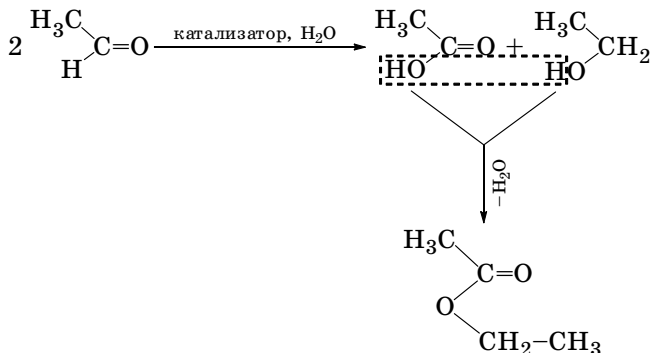
Реакция происходит в водно-спиртовом растворе щелочи. Так, формальдегид в разбавленном растворе гидроксида калия диспропорционирует с образованием метанола и метановой (муравьиной) кислоты.

Исторически первой реакцией этого типа, проведенной Станислао Канниццаро в 1853 г., явилось диспропорционирование бензальдегида с образованием бензойной кислоты и бензилового спирта:



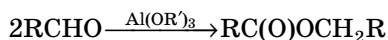
В некоторых случаях оба продукта реакции — спирт и карбоновая кислота — способны вступать во взаимодействие друг с другом, образуя сложный эфир.

Так, в случае диспропорционирования этанала (ацетальдегида) образуется этилацетат:



Перекрестная реакция Канниццаро происходит между ароматическим альдегидом и формальдегидом в присутствии щелочи. При этом восстановителем является формальдегид, а ароматический альдегид восстанавливается до соответствующего спирта.

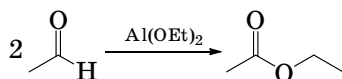
Реакция Тищенко также относится к типу реакций диспропорционирования и заключается в образовании сложных эфиров в результате взаимодействия альдегидов с алкоголятами алюминия:



На практике обычно используют этилат, изопропилат или бутилат алюминия, иногда их активируют добавками AlCl_3 , ZnO , HgCl_2 , Zn(OR)_2 или Mg(OR)_2 . Для реакции с участием ароматических альдегидов можно использовать также алкоголяты натрия и калия.

Если реакция Канниццаро предпочтительна для ароматических альдегидов, то реакция Тищенко имеет наибольшее препаративное значение для алифатических альдегидов (выход продуктов составляет 50–95%). Поскольку алкоголяты разлагаются водой, реакцию проводят либо в отсутствие растворителей, либо в неводных растворителях.

Например, ацетальдегид в присутствии этилата алюминия диспропорционирует с образованием этилацетата:



Эта реакция проводится в промышленных масштабах для получения этилацетата, широко используемого в качестве растворителя.

10.6. ПРИМЕНЕНИЕ

Формальдегид и его водный раствор (формалин) используют как дезинфицирующее средство, дубитель кожи и консервант биологических препаратов.

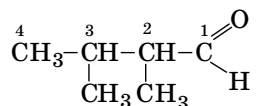
Некоторые альдегиды были первоначально обнаружены в составе эфирных масел растений, а позже искусственно синтезированы и широко применяются в качестве ароматизаторов и отдушек в парфюмерии, производстве кондитерских изделий.

Высокая реакционная способность альдегидов определила их основное применение в качестве исходных соединений для синтеза разнообразных органических веществ: спиртов, карбоновых кислот и их ангидридов, лекарственных препаратов (уротропин), полимерных продуктов (фенолоформальдегидные смолы, полиформальдегид), в производстве всевозможных душистых веществ (на основе бензальдегида) и красителей.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПИЧНЫХ ЗАДАНИЙ

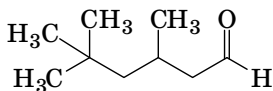
1. Постройте структурную формулу альдегида, имеющего название 2,3-диметилбутаналь.

Как видно из названия, основой должна быть углеродная цепь из четырех (-бутан-) атомов углерода, у первого из них должна находиться альдегидная группа (-аль), а у второго и третьего — радикал метил (2,3-диметил-). Таким образом структурная формула 2,3-диметилбутанала выглядит следующим образом:

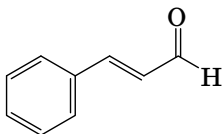


2. Постройте структурную формулу альдегида, имеющего название: 3,5,5-триметилгексаналь.

Корневая основа «-гексан-» указывает на базовую углеродную цепь, состоящую из шести атомов углерода, -аль говорит о присутствии альдегидной группы в конце цепи. Кроме того, в цепи присутствуют три метильных заместителя: один у третьего и два у пятого атома углерода (3,5,5-триметил). Строим формулу, удовлетворяющую всем этим условиям:

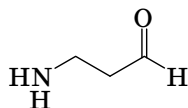


3. Назовите альдегид, имеющий структурную формулу:



Основная цепь построена из трех атомов углерода (проп-), от второго атома углерода исходит двойная связь (проп-2-ен). В приведенной структурной формуле изображен *транс*-изомер, поскольку оба заместителя при кратной связи находятся в *транс*-положении. Это позволяет добавить к названию *транс*-. *транс*-...проп-2-ен. У третьего атома цепи радикал фенил (*транс*-3-фенилпроп-2-ен). Наконец, на конце цепи присутствует альдегидная группа (-аль). Итоговое название: *транс*-3-фенилпроп-2-еналь.

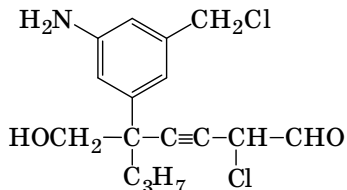
4. Назовите альдегид, имеющий структурную формулу



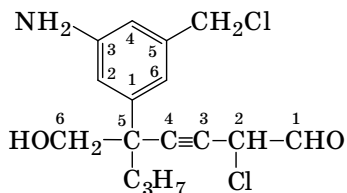
Наличие в цепи трех атомов углерода дает возможность взять за основу будущего названия корневое слово «проп-». Все связи одинарные, следовательно, -пропан-. У третьего атома углерода имеется аминогруппа, поэтому 3-аминопропан-. Наконец, наличие альдегидной группы добавляет -аль.

Итак, название альдегида: 3-аминопропаналь.

5. Назовите альдегид, имеющий структурную формулу:



Пронумеруем углеродную цепь и атомы углерода в бензольном кольце:



Базовая цепь: шесть атомов углерода (гекс-), тройная связь (-ин-) от третьего атома, альдегидная группа в начале цепи (-аль): гекс-3-иналь.

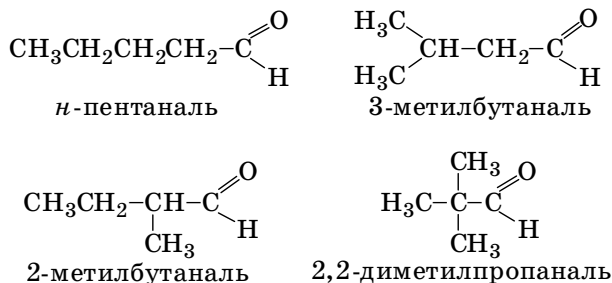
Заместители:

- у второго атома углерода цепи атом хлора (2-хлор);
- у пятого атома углерода пропила (5-пропил);
- у пятого атома углерода фенил, в бензольном ядре 3-амино и 5-хлорметил;
- у шестого атома углерода гидроксил (6-гидрокси).

Собираем все фрагменты в единое название: 5-(3-амино-5-хлорметилфенил)-6-гидрокси-5-пропил-2-хлоргекс-3-иналь.

6. Составьте структурные формулы и дайте названия изомерным альдегидам $C_5H_{10}O$.

Наличие пяти атомов углерода и десяти атомов водорода в брутто-формуле говорит о том, что речь идет о предельной (насыщенной) углеродной цепи, состоящей из пяти атомов углерода. Простейший представитель — *n*-пентаналь. Теперь можно различным образом разветвить цепь. Тогда получим еще два изомера: 2-метилбутаналь, 3-метилбутаналь и 2,2-диметилпропаналь:



7. Попробуйте самостоятельно составить структурные формулы кетонов и спиртов состава $C_5H_{10}O$ (межклассовая изомерия).

ПРОВЕРЬТЕ РЕЗУЛЬТАТИВНОСТЬ СВОЕЙ РАБОТЫ*

1. Гомологический ряд предельных альдегидов отображается общей формулой:

- 1) $C_nH_{2n}O$;
- 2) $C_nH_{2n-2}O$;
- 3) $C_nH_{2n+2}O$;
- 4) $C_nH_{2n-6}O$.

2. Представителями гомологического ряда предельных альдегидов являются:

- 1) CH_4O и C_2H_6O ;
- 2) $C_6H_{12}O$ и $C_7H_{14}O$;
- 3) $C_5H_{12}O$ и $C_8H_{18}O$;
- 4) C_3H_6O и C_4H_8O .

3. В состоянии какой гибридизации находится атом углерода альдегидной группы?

- 1) sp^3 ;
- 2) sp^2 ;
- 3) sp ;
- 4) sp^2d^2 .

4. Атомы углерода, находящиеся в sp^2 -гибридном состоянии, входят в состав:

- 1) $CH_3-CH\equiv CH-CH_3$;
- 2) $CH_3-CH\equiv CH-CHO$;
- 3) $CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3$;
- 4) $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2OH$.

* Правильные ответы см. в Приложении 1.

5. К классу альдегидов относится:

- 1) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$;
- 2) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$;
- 3) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$;
- 4) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCHO}$.

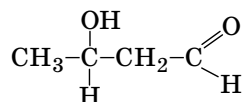
6. К классу альдегидов относится:

- 1) гексан-2,3-диол;
- 2) гексан-3-ол;
- 3) гексаналь;
- 4) гексан-3-он.

7. Минимальное число атомов углерода в молекуле альдегида равно:

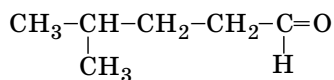
- 1) один;
- 2) два;
- 3) три;
- 4) четыре.

8. Название соединения



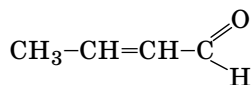
- 1) 3-формилпропан-2-ол;
- 2) 1-формилпропан-2-ол;
- 3) 3-гидроксибутаналь;
- 4) 3-гидроксибутановая кислота.

9. Название соединения



- 1) 2-метилпентаналь;
- 2) 4-метилпентаналь;
- 3) изопропилпропаналь;
- 4) 4-метилпентан-1-он.

10. Название соединения



- 1) пропеналь;
- 2) бут-2-ен-4-аль;
- 3) бут-2-еналь;
- 4) бут-1-еналь.

11. Какое количество изомерных альдегидов соответствует брутто-формуле $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$?

- 1) Два;

- 2) три;
- 3) четыре;
- 4) пять.

12. При пропускании паров $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$ над нагретым медным катализатором образуется:

- 1) $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{COOH}$;
- 2) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CHO}$;
- 3) $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CHO}$;
- 4) $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CHO}$.

13. Бутаналь можно получить дегидрированием:

- 1) бутан-2-ол;
- 2) бутан-1-ол;
- 3) 2-метилпропан-2-ол;
- 4) бутан-2-он.

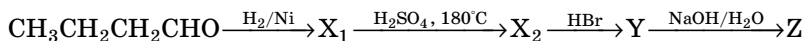
14. α -гидроксинитрилы образуются в реакции альдегидов с:

- 1) водой в присутствии кислот;
- 2) синильной кислотой;
- 3) водой в присутствии щелочей;
- 4) водным раствором аммиака.

15. В реакции каталитического гидрирования альдегидов образуются:

- 1) карбоновые кислоты;
- 2) первичные спирты;
- 3) вторичные спирты;
- 4) третичные спирты.

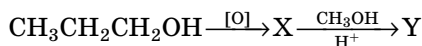
16. В цепи превращений



веществом Z является:

- 1) бутан-1-ол;
- 2) бутан-2-ол;
- 3) бутаналь;
- 4) бутан-2-он.

17. В цепи превращений



вещество Y является:

- 1) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CHO}$;
- 2) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$;
- 3) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{CH}_3$;
- 4) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OCH}_3)-\text{OH}$.

18. Укажите название соединения, если известно, что оно восстанавливается диводородом в присутствии Ni до первичного спирта, в реакции Гриньяра дает вторичный спирт и в присутствии NaOH конденсируется с образованием бут-2-енала:

- 1) этанол;
- 2) этаналь;
- 3) ацетон;
- 4) этановая кислота.

19. Пентановая кислота образуется из пентанала действием:

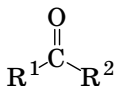
- 1) H_2/Ni ;
- 2) $[Ag(NH_3)_2]OH$;
- 3) $NaOH/H_2O$;
- 4) NH_3 .

20. Укажите соответствие между реагентами и продуктами их реакции с $CH_3CH_2CH_2CHO$:

- | | |
|----------------------|-----------------------------------|
| 1) H_2 ; | а) $CH_3-CH_2-CH_2-COOH$; |
| 2) HCN ; | б) $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH$; |
| 3) NH_3 ; | в) $CH_3-CH_2-CH_2-CH(CH_3)-OH$; |
| 4) CH_3MgBr ; | г) $CH_3-CH_2-CH_2-CH(CN)-OH$; |
| 5) NH_2NH_2 ; | д) $CH_3-CH_2-CH_2-CH=NH$; |
| 6) CrO_3/H_2SO_4 . | е) $CH_3-CH_2-CH_2-CH=N-NH_2$. |

КЕТОНЫ

Краткие теоретические положения. *Кетоны* — функциональные производные углеводородов.

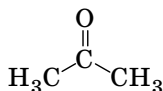


Функциональная группа — карбонильная группа C=O.

Названия кетонов образуются при добавлении суффикса *-он* к соответствующему корневому слову, образованному из названия углеводорода с тем же числом атомов углерода.

Тип гибридизации атомов углерода в карбонильной группе: sp^2 .

Простейший представитель класса — пропан-2-он (ацетон):



Изомерия: изомерия углеродного скелета, положения карбонильной группы в углеродной цепи, межклассовая.

Химическая активность кетонов является следствием природы карбонильной группы, ее полярности.

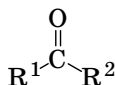
Химическое поведение кетонов обусловлено наличием в их молекулах трех реакционных центров: электрофильного, кислотного и основного.

Химические реакции, наиболее свойственные кетонам: реакции нуклеофильного присоединения по карбонильной группе C=O.

Кетоны (от старого немецкого слова *aketon* — ацетон) содержат карбонильную группу $>\text{C}=\text{O}$ и являются *карбонильными соединениями* или оксосоединениями.

В молекулах кетонов карбонильная группа связана с двумя углеводородными радикалами R^1 и R^2 , которые могут быть и одинаковыми, и разными, а также иметь различную природу. В случае одинаковых заместителей кетоны называют симметричными, в случае разных — смешанными.

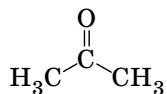
Общая формула кетонов имеет вид:



Радикалы R^1 и R^2 могут быть любыми: предельными, непредельными, ациклическими, циклическими, ароматическими и пр. В зависимости от строения углево-

дородных радикалов кетоны бывают алифатическими, алициклическими и ароматическими.

Простейшим алифатическим кетоном является пропан-2-он (ацетон):



Немного истории. Ацетон получил свое название от *лат.* acetum — уксус, так как был впервые получен в реакциях разложения ацетатов. В 1661 г. Роберт Бойль установил его присутствие в продуктах термического разложения ацетата кальция:

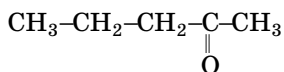


Немецкий врач и химик Андреас Либавий обнаружил подобное вещество при нагревании ацетата свинца (свинцового сахара). Однако состав полученного продукта был установлен существенно позже (в 1852 г.) Александром Уильямом Уильямсоном.

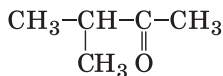
11.1. НОМЕНКЛАТУРА

По правилам заместительной номенклатуры карбонильную группу в названиях кетонов обозначают суффиксом *-он* и указывают номер атома углерода, связанного с карбонильным кислородом. При этом нумерация начинается от ближайшего к карбонильной группе конца цепи.

Например, кетону:

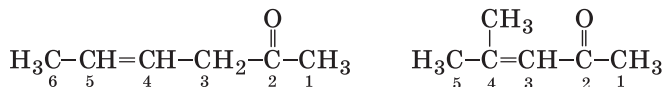


следует дать название пентан-2-он, так как насыщенная углеродная цепь состоит из пяти атомов (пентан-), второй из них связан с карбонильным кислородом (2-он), а кетон



необходимо назвать 3-метилбутан-2-он, поскольку насыщенная углеродная цепь состоит из четырех атомов (бутан), у третьего из них находится метильная группа (3-метил), а второй атом в цепи связан с карбонильным кислородом (2-он).

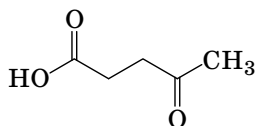
В случае непредельных углеводородных радикалов нумерация цепи производится от атома углерода, ближайшего к карбонильной группе, а не к двойной связи. Поэтому кетоны:



будут называться: гекс-4-ен-2-он (шесть атомов углерода в цепи — «гекс», от четвертого из них исходит двойная связь — 4-ен, второй атом в цепи связан с

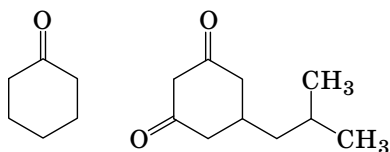
карбонильным кислородом — 2-он) и 4-метилпент-3-ен-2-он (пять атомов углерода в цепи — пент, у четвертого из них присутствует радикал метил — 4-метил, от третьего исходит двойная связь — 3-ен, второй атом в цепи связан с карбонильным кислородом — 2-он) соответственно.

Если карбонильная группа не является старшей в полифункциональном соединении, то для ее обозначения используют префикс «оксо-». Например, соединение, содержащее и карбонильную, и карбоксильную группу в молекуле:

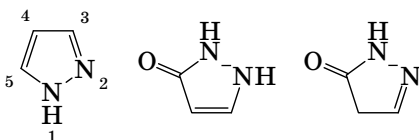


называется 4-оксопентановой кислотой — пентановая кислота, у которой в положении 4 (нумерация от атома углерода карбоксильной группы!) присутствует оксо-группа).

Названия поликарбоциклических или гетероциклических кетонов могут быть построены путем добавления суффикса -он к названию цикла. Например, кетоны



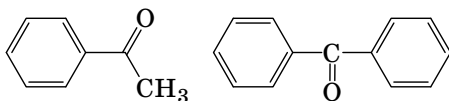
называются так: циклогексанон и 5-изобутилциклогексан-1,3-дион соответственно, а приведенные ниже структурные формулы оксипроизводных пиразола:



соответствуют названиям пиразол-3-он и пиразол-5-он.

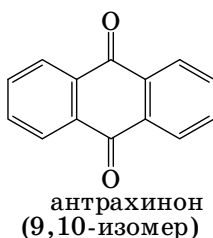
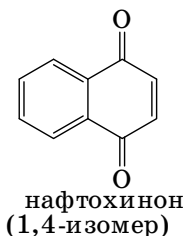
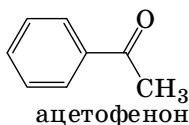
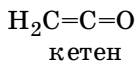
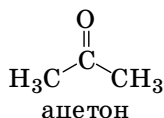
При использовании радикало-функциональной номенклатуры следует взять за основу названия слово «кетон» и затем дать названия радикалов в алфавитном порядке.

Например, ароматические кетоны

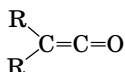


следует назвать метилфенилкетон и дифенилкетон соответственно.

Для некоторых кетонов традиционно используют тривиальные названия, сложившиеся исторически, например



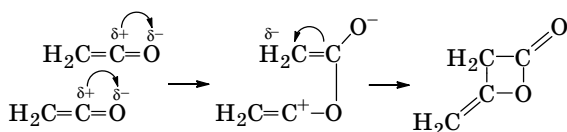
Узнайте больше. Кетены содержат кумулированную систему двойных связей $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}=\text{O}$. Атомы углерода кетеновой группы находятся в состоянии sp^2 - ($\text{C}=\text{C}$) и sp - ($=\text{C}=\text{O}$) гибридизации. Кетены являются электрофильными реагентами, причем электрофильный центр располагается на атоме углерода в sp -гибридизованном состоянии.



Названия строятся на основе корневого слова «кетен» и указания названий заместителей, например $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$ — диметилкетен.

Кетены являются внутренними ангидридами кислот. Их получают в основном элиминированием хлорангидридов кислот. Кетен можно получить пиролизом уксусной кислоты и уксусного ангидрида.

Простейший член гомологического ряда кетенов: $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$ (кетен) представляет собой бесцветный газ с резким запахом, температура кипения — $-56,1^\circ\text{C}$. Гидратируется с образованием уксусной (этановой) кислоты. Имеет склонность к димеризации:

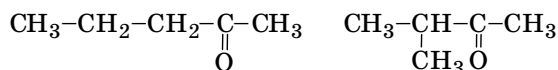


По своему биологическому действию напоминает фосген: вызывает раздражение глаз и дыхательных путей, при длительном воздействии — отек легких.

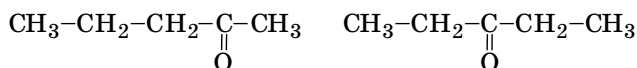
11.2. ИЗОМЕРИЯ

Изомерия кетонов связана со строением радикалов, а именно с положением карбонильной группы. Также возможна межклассовая изомерия с альдегидами.

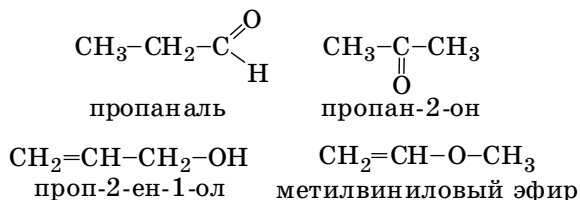
Изомерия углеводородного радикала, свойственная кетонам с пятью и более атомами углерода. Например, для кетонов $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ можно предложить две структуры: пентан-2-он и 3-метилбутан-2-он, которые являются структурными изомерами:



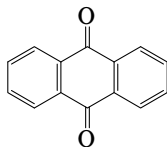
Примером изомерии положения карбонильной группы могут служить пентан-2-он и пентан-3-он:



Пример межклассовой изомерии с альдегидами, непредельными спиртами и простыми эфирами:



Узнайте больше. Антрахинон (от *греч.* anthrax — уголь и kina, на языке индейцев кечуа — кора хинного дерева) был впервые получен О. Лораном в 1835 г. реакцией окисления антрацена азотной кислотой. Представляет собой блестящие золотисто-желтые игольчатые кристаллы с температурой плавления 285°C, нерастворимые в воде. В природе присутствует в тканях некоторых растений, в частности крушины ломкой.

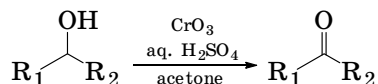


Синтетические производные антрахинона применяются в медицине в качестве слабительных средств (пургатин, экзодин, истицин), а также в дерматологии (хризаробин, антаробин, цигнолин). Производные антрахинона применяются и в производстве красок.

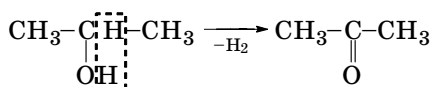
11.3. ПОЛУЧЕНИЕ

11.3.1. Окисление (окислительное дегидрирование) вторичных спиртов

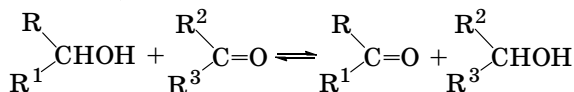
Это наиболее универсальный способ получения кетонов. Окисление вторичных спиртов можно проводить хромовой кислотой, реагентом Джонса (триоксид хрома в разбавленной серной кислоте), перманганатом калия, дихроматом калия в серно-кислой среде и другими окислителями:



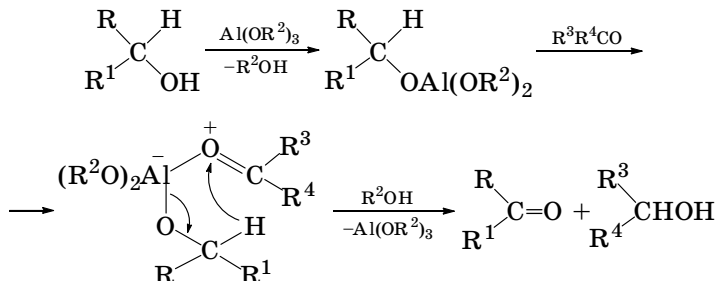
Например, окислительным дегидрированием получают ацетон из 2-пропанола:



Окислительное дегидрирование вторичных спиртов до карбонильных соединений действием другого карбонильного соединения в присутствии алкоголята металла (как правило, алюминия) носит название *окисления поOppенауэру*:



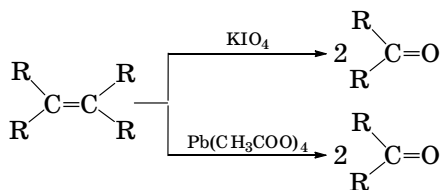
Механизм реакции включает взаимодействие спирта с алкогольатом металла, последующую координацию образовавшегося алкогольата с карбонильным соединением и миграцию гидрид-иона (эта стадия определяет скорость реакции) в образовавшемся промежуточном комплексе:



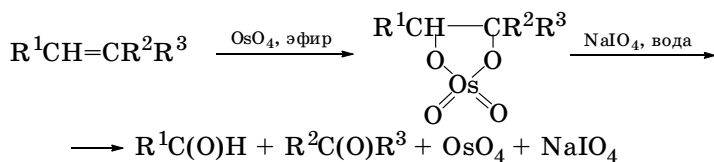
Чаще всего реакцию Oppенауэра проводят, используя в качестве окислителя избыток ацетона в присутствии *трет*-бутилата алюминия. Данную реакцию широко применяют в синтезах как лабораторных, так и промышленных масштабов. Особую ценность эта реакция имеет в химии стероидов, витаминов и алкалоидов.

11.3.2. Окисление алкенов

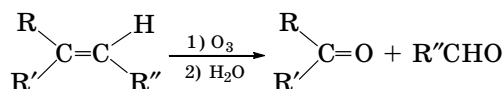
Окисление алкенов можно проводить различными окислительными агентами, например тетраацетатом свинца или йодатом калия:



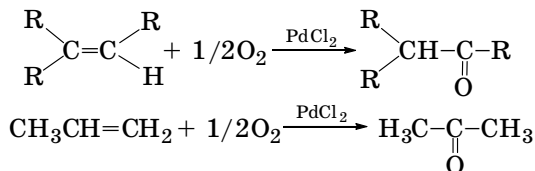
Окисление алкенов с тризамещенной кратной связью тетраоксидом осмия с последующей обработкой водным раствором йодата натрия приводит к образованию смеси альдегида и кетона:



Озонолиз таких алкенов также дает смесь кетонов и альдегидов:

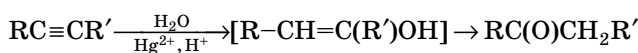


Каталитическое окисление алкенов диокислородом происходит в присутствии солей или комплексов палладия:

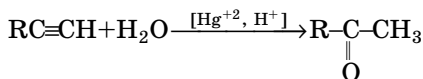


11.3.3. Гидратация алкинов (реакция Кучерова)

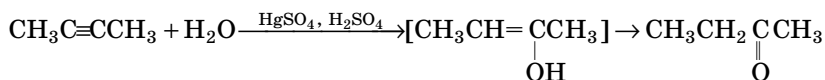
Взаимодействие алкинов с водой происходит в присутствии солей Hg^{2+} и в случае замещенных алкинов дает кетоны. Реакция проходит через промежуточную стадию образования енола в результате присоединения молекулы воды по тройной связи:



В случае однозамещенной тройной связи выполняется правило Марковникова:

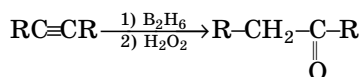


Так, реакция Кучерова с участием бут-2-ина в присутствии сульфата ртути (II) и серной кислоты приводит к образованию бутан-2-она:



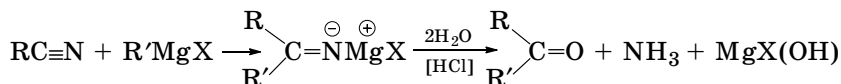
11.3.4. Гидроборирование алкинов

Реакция дизамещенных алкинов с дибораном и последующая обработка реакционной смеси пероксидом водорода приводят к кетонам:



11.3.5. Реакция Гриньяра

Магнийорганические соединения взаимодействуют с нитрилами с образованием кетонов:

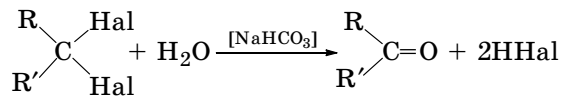


Аналогичным образом идет реакция Гриньяра с амидами кислот и ацилхлоридами. Кетоны также можно получить реакцией реактивов Гриньяра с ортоугольными эфирами:



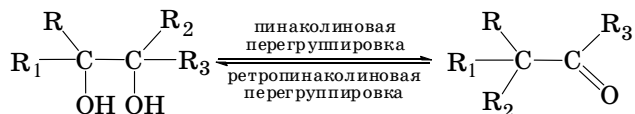
11.3.6. Гидролиз дигалогеналканов

Гидролиз геминальных дигалогеналканов происходит в водном растворе гидрокарбоната натрия:



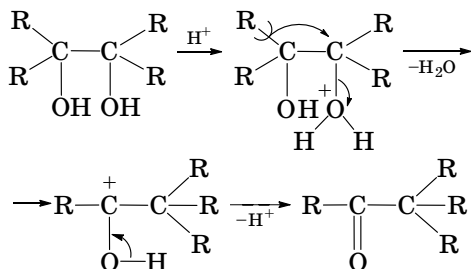
11.3.7. Пинаколиновая перегруппировка

Пинаколиновая и ретропинаколиновая перегруппировки заключаются во взаимных превращениях 1,2-диолов и карбонильных соединений — альдегидов и кетонов, сопровождающихся 1,2-миграцией заместителей — атома Н или групп атомов:



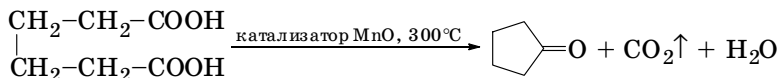
Третичные 1,2-диолы называются пинаконами, а образующиеся кетоны — пинаколинами. Реакция происходит под действием электрофильных реагентов, в частности карбоновых кислот, их ангидридов или галогенангидридов, ZnCl_2 и др.

Механизм реакции заключается в протонировании одной из гидроксильных групп диола, последующем отщеплении молекулы воды, сопровождающемся миграцией одного из заместителей R к возникающему карбениевому центру с образованием более стабильного карбоксониевого катиона, депротонирование которого и приводит к продукту реакции — карбонильному соединению. Это можно отобразить схемой:



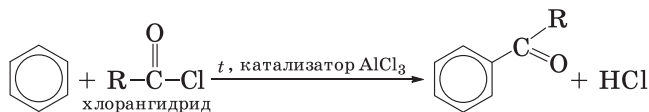
11.3.8. Декарбоксилирование карбоновых кислот и их солей

Декарбоксилирование карбоновых кислот происходит при нагревании в присутствии катализаторов. Например, при нагревании гександиовой кислоты до 300°C в присутствии оксида марганца (II) происходит выделение углекислого газа и образование циклического кетона — циклопентанона:



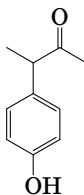
11.3.9. Получение ароматических кетонов реакцией Фриделя — Крафтса

Этим методом получают кетоны из ароматических углеводородов и хлорангидридов карбоновых кислот в присутствии AlCl_3 :

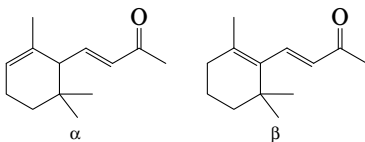


Узнайте больше. Многие кетоны являются компонентами природных веществ и обладают характерным запахом.

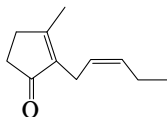
Например, 3-(*n*-гидроксифенил)бутан-2-он (малиновый кетон) содержится в спелой малине.



Ненасыщенный кетон циклогексенового ряда ионон (смесь (3Е)-4-(2,6,6-триметилциклогекс-2-енил)бут-3-ен-2-она и (3Е)-4-(2,6,6-триметилциклогекс-1-енил)бут-3-ен-2-она), обладающий приятным цветочным запахом, — в фиалках.



Жасмон (3-метил-2-(пент-2-енил)-циклопент-2-ен-1-он) обуславливает характерный запах жасмина. Жасмон применяется как компонент парфюмерных композиций в самых дорогих сортах духов, а также как компонент пищевых эссенций.



Бензофенон имеет специфический запах, напоминающий запах герани и розы, поэтому его используют в парфюмерных композициях и для ароматизации мыла. Кроме того, способность бензофенона и его производных поглощать УФ-лучи придает этим соединениям особую ценность для использования в качестве компонентов кремов и лосьонов от загара.

Ацетофенон обладает сильным запахом черемухи. Гептан-2-он представляет собой жидкость с гвоздичным запахом. Именно его присутствие является причиной запаха многих плодов и молочных продуктов. Так, сыр рокфор обязан своим резким специфическим запахом именно гептан-2-ону.

11.4. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Кетоны не способны образовывать межмолекулярные водородные связи, поэтому их температуры кипения несколько ниже, чем температуры кипения соответствующих спиртов. Так, температура кипения пропан-2-она (ацетона) составляет

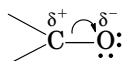
56,1°C, тогда как пропан-2-ол кипит при 82,4°C. Температуры кипения кетонов обычно несколько выше, чем для изомерных им альдегидов.

Низшие алифатические кетоны — бесцветные жидкости с характерным запахом, хорошо смешивающиеся с водой (ацетон имеет неограниченную растворимость в воде); высшие алифатические кетоны являются твердыми веществами. Все кетоны растворимы в органических растворителях.

11.5. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Химическое поведение кетонов обусловлено строением и характером распределения электронной плотности в карбонильной группе $>\text{C}=\text{O}$.

Карбонильная группа кетонов сильно поляризована вследствие высокой электроотрицательности атома кислорода:



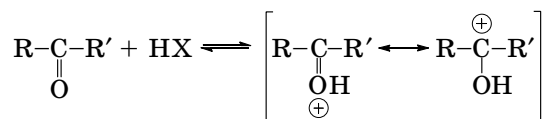
Кроме того, она легко поляризуема: эффективные заряды на атомах углерода и кислорода карбонильной группы способны легко меняться под влиянием эффектов заместителей и внешних факторов. Так, электроноакцепторные заместители способны значительно увеличивать частичный положительный заряд на карбонильном атоме углерода.

Наличие в молекуле кетона электрофильного центра — положительно поляризованного карбонильного атома углерода — благоприятствует его взаимодействиям с нуклеофильными реагентами, реакции этого типа (реакции нуклеофильного присоединения Ad_N) наиболее характерны для кетонов. Скорость-определяющей стадией таких реакций является бимолекулярная атака нуклеофила электрофильного центра субстрата. Поэтому реакционная способность кетона определяется величиной частичного положительного заряда на карбонильном углероде и его пространственной доступностью.

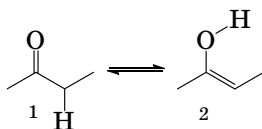
Необходимо отметить, что кетоны менее реакционноспособны в реакциях присоединения, чем альдегиды, в частности, из-за пространственных затруднений, создаваемых двумя углеводородными радикалами R^1 и R^2 , находящимися при одном и том же атоме углерода карбонильной группы.

Циклические кетоны проявляют большую активность в реакциях присоединения, чем их аналоги с открытой цепью. Очевидно, что причину этого явления следует искать именно в действии пространственных (стерических) факторов: алкильные группы в соединениях с открытой цепью обладают большей свободой движения, что, в свою очередь, создает большие пространственные затруднения в переходном состоянии реакции присоединения.

Второй особенностью карбонильной группы является определенная основность отрицательно поляризованного карбонильного кислорода, благодаря которой он способен протонироваться:



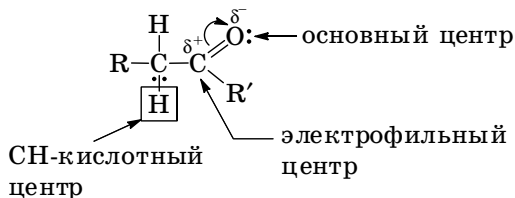
Для кетонов, в молекулах которых имеется хотя бы один α -водородный атом, характерна кето-енольная таутомерия:



Таутомерия является следствием наличия у кетонов кислотных свойств атомов водорода при α -углеродном атоме и основностью карбонильного кислорода. Как правило, keto-форма (1) обладает большей стабильностью, чем енольная (2), поскольку она является термодинамически более выгодной (на 54–71 кДж/моль). Концентрация енольной формы зависит от строения кетонов и составляет, %: 0,0025 (ацетон), 2 (циклогексанон), 80 (ацетилацетон). Енольная форма стабилизируется эффектом сопряжения (перекрывание p -орбиталей sp^2 -гибридного атома углерода карбонильной группы p -орбиталей электронов неподеленной пары атома кислорода). Такой стабилизацией объясняется относительно высокая кислотность кетонов ($pK_a \approx 20$) в сравнении с алканами ($pK_a \approx 50$).

Обоснованием кислотности водородных атомов при α -углеродном атоме является стабилизация образующегося карбаниона за счет $-I$ и $-M$ -эффектов карбонильной группы.

Итак, химическое поведение кетонов является следствием наличия в их молекулах нескольких реакционных центров:

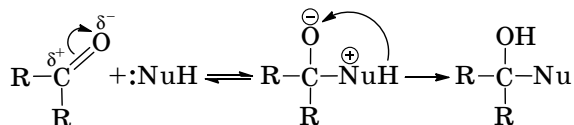


Кроме того, промежуточная степень окисления атома углерода в карбонильной группе (+2) является причиной способности кетонов к участию в окислительно-восстановительных реакциях.

11.5.1. Реакции нуклеофильного присоединения

Реакции нуклеофильного присоединения по карбонильной группе могут происходить в отсутствие катализаторов или в условиях катализа кислотами или основаниями.

Механизм реакций этого типа аналогичен механизму реакций нуклеофильного присоединения с участием альдегидов: нуклеофильная частица атакует атом углерода карбонильной группы, происходит разрыв π -связи $C=O$ карбонильной группы, затем частица присоединяется к карбонильному атому углерода, после чего протон мигрирует к отрицательно поляризованному атому кислорода и образуется конечный продукт реакции:



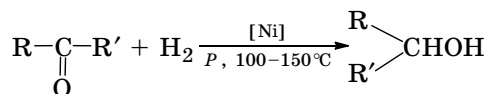
Кетоны способны присоединять как нейтральные (аммиак, амины, воду, спирты, тиолы и др.), так и анионные (цианид-ион CN^- , алкоколяты, гидрид-ион H^-).

карбанионы и др.) нуклеофильные реагенты. Все процессы, за исключением реакций восстановления гидридами типа алюмогидрида лития LiAlH_4 , а также реакции Гриньяра, являются обратимыми.

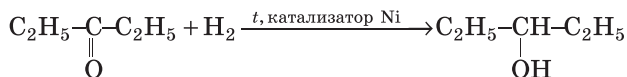
11.5.2. Реакции восстановления

Гидрирование

Гидрирование кетонов проводят при повышенных температурах и давлениях в присутствии катализаторов (Ni , Pd , Pt , CuCrO_2 и др). При этом образуются вторичные спирты:

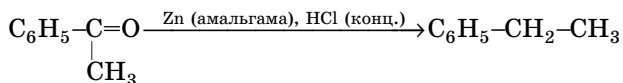


Например, пентан-3-ол является продуктом гидрирования пентан-3-она над никелевым катализатором:

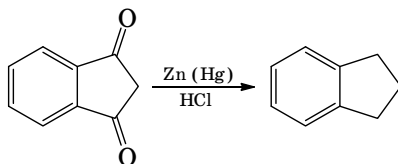


Восстановление по Клемменсену

Реакцию проводят действием на кетон амальгамы цинка в концентрированной соляной кислоте при нагревании. Фактически действующим агентом является водород в момент выделения (*in statu nascendi*). При этом карбонильная группа восстанавливается до метиленовой, например:



Этим методом можно превратить дикетон индан-1,3-дион в индан:

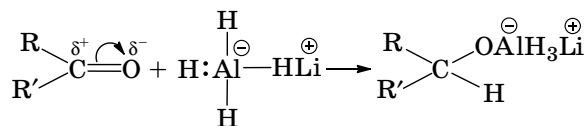


Необходимым условием результативности восстановления по Клемменсену является устойчивость кетона в сильноокислой среде. В противном случае целесообразно использовать реакцию Кижнера — Вольфа, происходящую в щелочной среде.

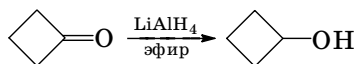
Восстановление гидридными комплексами металлов

Реакция также является одним из методов получения спиртов. Наиболее часто используют тетрагидридоалюминат лития (алюмогидрид лития). Преимущество этого реагента состоит в том, что он селективно восстанавливает карбонильные группы, не затрагивая при этом $>\text{C}=\text{C}<$ -связи.

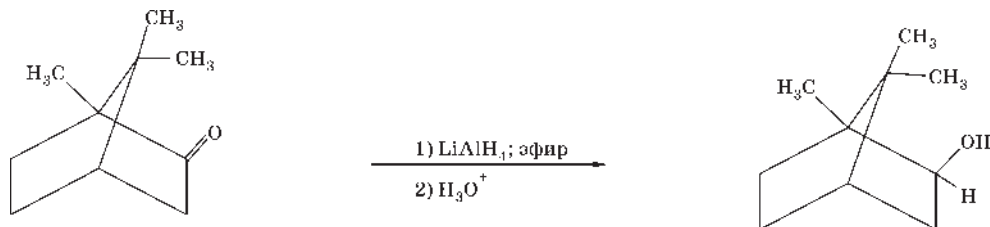
Ключевой стадией процесса является перенос гидрид-иона от восстановителя к атому углерода карбонильной группы:



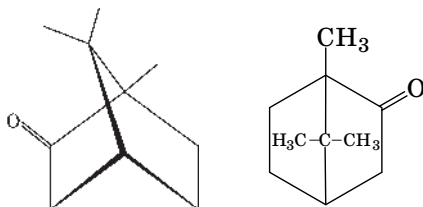
Алюмогидрид лития — довольно мягкий восстановитель. Он позволяет проводить реакцию с кетонами, не обладающими высокой стабильностью. Например, при восстановлении циклобутанона образуется циклобутанол:



Аналогичной реакцией получают экзо-борнеол из камфоры с выходом 95%:



Узнайте больше. Камфора — кетон терпенового ряда, систематическое название: 1,7,7-триметилбицикло-[2.2.1]-гептан-2-он. Бесцветные, легколетучие кристаллы, плохо растворимые в воде. Входит в состав многих природных эфирных масел, прежде всего масла камфорного лавра, а также базилика, розмарина и др. В Японии, Китае, Индонезии натуральную D-камфору получают из древесины или смолы камфорного лавра.



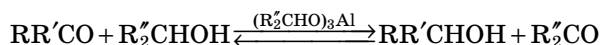
Полусинтетическую L-камфору получают из пихтового масла. Синтетическую камфору в промышленности получают в виде рацемической смеси переработкой скипидара или его основного компонента — α -пинена.

Камфора находит широкое применение в медицине и ароматерапии.

Еще более мягким восстановителем, применяемом в практике органического синтеза, является NaBH_4 — тетрагидридоборат натрия.

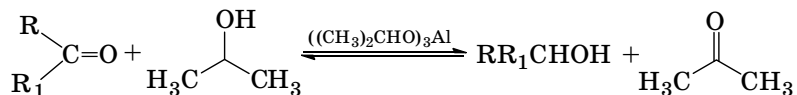
Реакция Меервейна — Понндорфа — Верлея — Оппенауэра

Реакция восстановления алифатических и ароматических кетонов вторичными спиртами в присутствии алкоголятов алюминия называется *реакцией Меервейна — Понндорфа — Верлея*:



Реакция обратима. Обратную реакцию окисления спиртов до соответствующего карбонильного соединения с помощью кетонов или альдегидов называют *реакцией Оппенауэра*.

Реакцию проводят нагреванием карбонильного соединения с избытком изопропилата алюминия в среде безводного изопропанола:



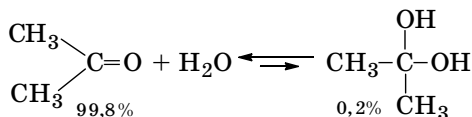
При этом производят непрерывную отгонку образующегося ацетона в целях смещения химического равновесия.

Кетоны восстанавливаются труднее, чем альдегиды. Наличие электронодонорных заместителей заметно увеличивает скорость реакции.

Гидратация

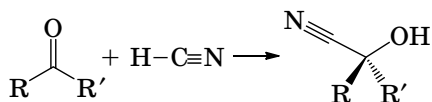
Продуктами обратимой гидратации кетонов являются гидраты (гем-диолы), отличающиеся невысокой термодинамической стабильностью. Поэтому соответствующее равновесие смещено в сторону гидратов только в случае высокоактивных карбонильных соединений.

Так, в водном растворе ацетона содержится не более 0,2% гидрата:

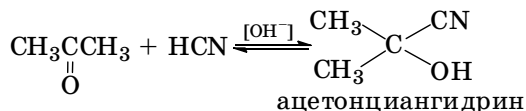


Образование циангидринов

Взаимодействие кетонов с циановодородной кислотой и ее солями приводит к образованию α -гидроксинитрилов — циангидринов — соединений, содержащих гидроксильную и циано-группы у одного и того же атома углерода:



Например, в реакции ацетона с HCN образуется 2-гидрокси-2-метилпропаннитрил (тривиальное название — ацетонциангидрин):



Процесс катализируется основаниями, в их отсутствии он либо не происходит вообще, либо идет крайне медленно. Реакция примечательна также тем, что позволяет увеличивать углеродную цепь на один углеродный атом (возникает новая углерод-углеродная связь).

Последующее омыление циангидринов приводит к α -гидроксикислотам (в данном примере к $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{COOH}$). Реакция имеет препаративное значение и широко используется в синтезе α -гидрокси- и α -аминокислот. Так, ацетонциангидрин

используется в качестве сырья в крупнотоннажном производстве производных метакриловой кислоты, в частности метилметакрилата и метакрилонитрила.

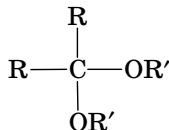
Узнайте больше. Циангидрины входят в состав гликозидов, встречающихся во многих видах растений. Горький вкус косточек слив и миндаля обусловлен присутствием в них гликозида амигдалина, в структуру которого входит бензальдегидциангидрин. В листьях и корнях маниоки, лимской фасоли и льна обнаружен гликозид ацетонциангидрина линамарин. Этилметилкетонциангидрин входит в состав лотаустралина, который содержится в маниоке, клевере и лотосе.

При разложении циангидринов образуется токсичная синильная кислота, поэтому растения, содержащие соответствующие гликозиды в больших количествах, требуют специальной обработки перед употреблением в пищу. В связи с высокой летучестью HCN это не составляет особого труда.

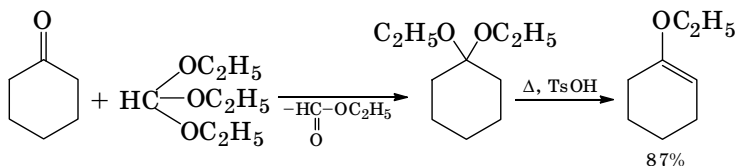
Реакция образования ацеталей

В отличие от альдегидов, кетоны не вступают в прямое взаимодействие со спиртами с образованием ацеталей. Для получения ацеталей из кетонов следует искать иные синтетические пути, например действие ортоэфирами.

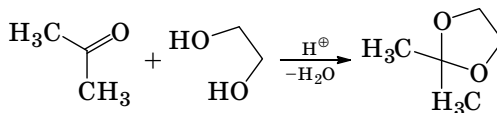
Реакция кетонов с ортоэфирами (например, эфирами ортомуравьиной ($\text{HC}(\text{OR})_3$) или ортокремневой кислоты) в условиях кислотного катализа приводит к образованию ацеталей* вида:



Например, в реакции циклогексанона с этиловым эфиром ортомуравьиной кислоты образуется циклогексанондиэтилацеталь, который можно легко перевести в 1-этоксикиклогексен нагреванием с *n*-толуолсульфокислотой (TsOH):

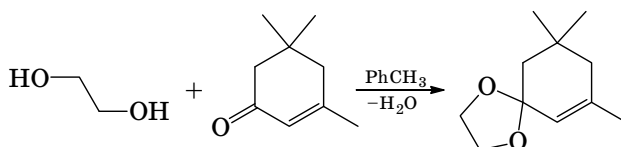


Прямая реакция кетонов со спиртами происходит в случае диолов. Например, взаимодействие ацетона с этиленгликолем в условиях кислотного катализа приводит к образованию циклического ацетала — 2-метил-1,3-диоксолана:



Реакцию кетонов с диэтиленгликолем используют в органическом синтезе для защиты карбонильной группы путем получения 1,3-диоксоланов, например:

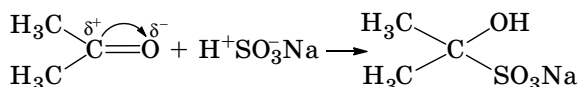
* В литературе встречается название «кетали» для ацеталей, полученных из кетонов.



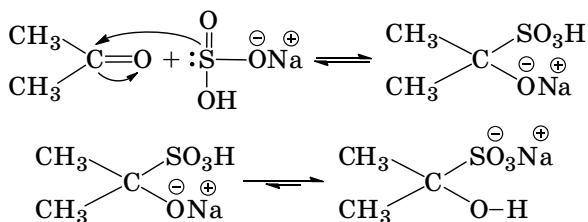
Данная реакция происходит в толуоле в присутствии кислого катализатора (*n*-толуолсульфоновой кислоты или $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$) при отгонке образующейся воды.

Образование бисульфитных производных

В реакции метилкетонов* ($\text{CH}_3\text{--CO--R}$, оксогруппа рядом с концом цепи) с гидросульфитом натрия образуются их бисульфитные производные:



Механизм реакции подразумевает первичную нуклеофильную атаку сульфит-аниона, его присоединение к карбонильному атому углерода и последующую миграцию протона:

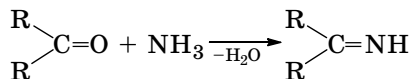


Реакция не требует катализаторов — гидросульфиты являются достаточно высокореакционными нуклеофилами.

Реакция с аммиаком и его производными

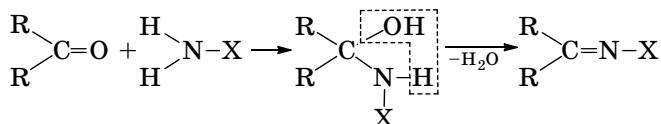
Реакция аммиака и его производных с кетонами приводит к образованию продуктов нуклеофильного присоединения, которые довольно легко дегидратируются. Другими словами, реакция не завершается на стадии нуклеофильного присоединения, а происходит далее с отщеплением молекулы воды.

Реакция кетонов с аммиаком приводит к образованию иминов:



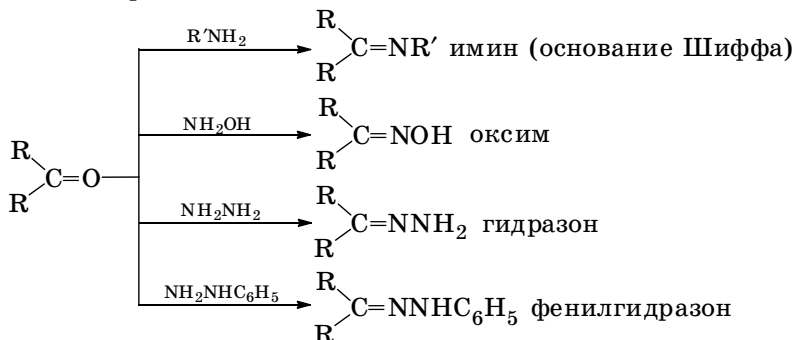
которые далее можно перевести в амины действием водорода в присутствии никеля в качестве катализатора.

Реакция кетонов с производными аммиака происходит по общей схеме:

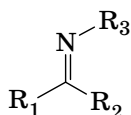


* Другие кетоны в реакцию не вступают.

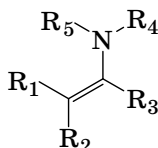
где $X = R, OH, NH_2, NHR, NHC(O)NH_2$. В результате реакций образуются азотсодержащие соединения различных классов:



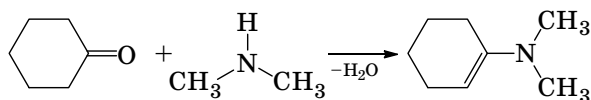
В реакции с аминами образуются так называемые имины или основания Шиффа — соединения, содержащие фрагмент $>C=NR$:



Вторичные амины в реакции с кетонами образуют енамины — соединения, в молекулах которых аминогруппа располагается непосредственно у двойной $C=C$ -связи:

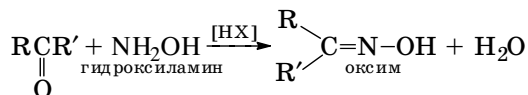


Например циклогексанон в реакции с диметиламином образует N,N-диметилциклогекс-1-енамин:

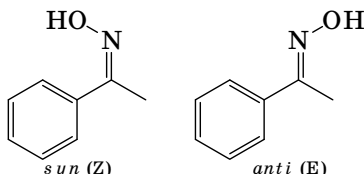


В качестве вторичных аминов часто используют гетероциклические соединения, например пирролидин, пиперидин, морфолин.

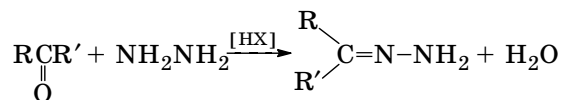
С гидроксиламином кетоны дают оксимы:



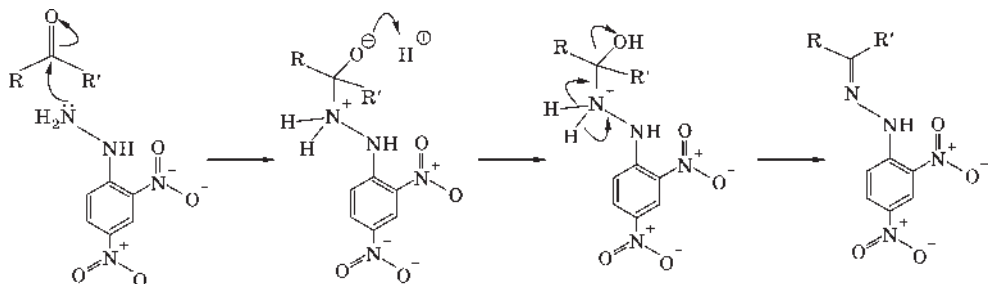
Следует обратить внимание на существование E-Z (*syn-anti*) изомерии по связи $C=N$ для оксимов несимметричных кетонов. Например, оксим ацетофенона существует в двух формах: *syn* (Z) *anti* (E):



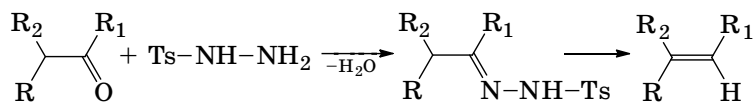
В реакции кетонов с гидразином образуются гидразоны:



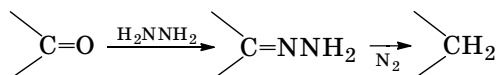
Как правило, гидразоны являются твердыми, хорошо кристаллизующимися веществами, поэтому реакция образования гидразонов используется для выделения кетонов из сложных по составу смесей. В аналитической химии их используют для идентификации кетонов: кристаллические гидразоны можно легко идентифицировать по температуре их плавления. Особенно часто применяют в этих целях 2,4-динитрофенилгидразоны:



Препаративное значение имеют также тозилгидразоны*, из которых действием сильных оснований (литийорганических соединений, например *n*-бутиллития, или реактивов Гриньяра) можно получить алкены (реакция Шаниро).

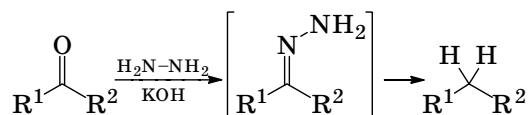


Гидразоны кетонов при нагревании до 200°C в присутствии щелочей (чаще всего используется гидроксид калия) или этилата натрия образуют предельные углеводороды (реакция Кижнера — Вольфа):



Побочными продуктами реакции являются азины и продукты восстановления карбонильной группы — спирты. Соответствующие процессы можно подавить использованием избытка гидразина и отводом из сферы реакции образующейся воды.

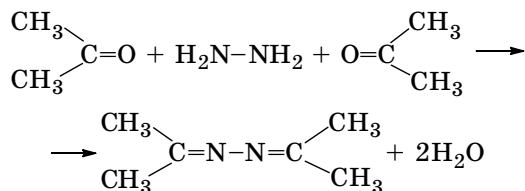
В модифицированном методе Хуанг — Минлона образующийся на первой стадии реакции гидразон не выделяют из реакционной смеси, а сразу подвергают дальнейшему превращению. Для этого кетон в растворе этиленгликоля нагревают до 150°C с концентрированным гидразингидратом и гидроксидом калия:



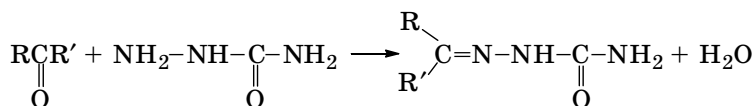
* Тозил: остаток *n*-толуолсульфокислоты $\text{Ts}=\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-$.

Данную реакцию удастся провести при комнатной температуре при использовании трет-бутилата калия в диметилсульфоксиде.

Проведение реакции кетона с гидразином в соотношении 2:1 приводит к образованию азинов:

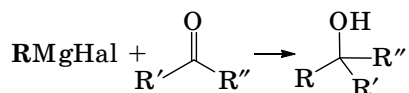


Продукты реакции кетонов с семикарбазидом называют семикарбазами:

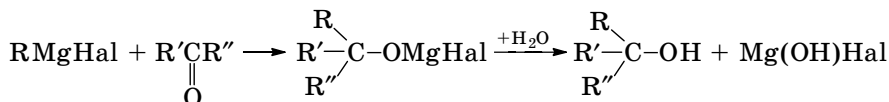


Реакция Гриньяра

Реакция кетонов с магнийорганическими соединениями лежит в основе синтеза третичных спиртов:

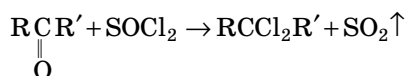


На первой стадии реакции происходит нуклеофильное присоединение реактива Гриньяра по карбонильной группе. Гидролиз образовавшегося магнийорганического соединения приводит к продукту реакции — третичному спирту:

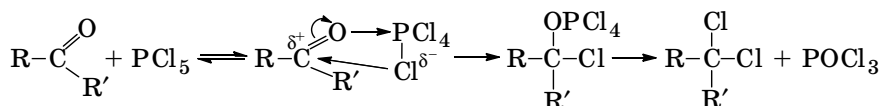


Галогенирование

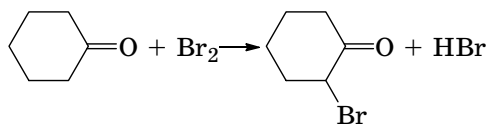
В качестве галогенирующих агентов по отношению к кетонам служат галогениды фосфора, серы и др., имеющие сильные электрофильные свойства:



Механизм реакции заключается в нуклеофильной атаке галогенид-аниона на атом углерода карбонильной группы:



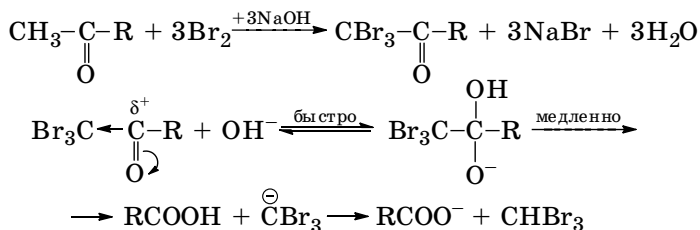
При реакции кетонов с галогенами происходит замещение атома водорода при α-углеродном атоме по отношению к карбонильной группе:



Установлено, что скорость этой реакции не зависит от природы галогена и его концентрации. Реакция катализируется как кислотами, так и основаниями. Эти особенности реакции позволяют предположить, что ее скорость-определяющей стадией является енолизация.

Введение в α -положение кетона электроноакцепторного атома галогена усиливает кислотность следующего атома водорода при α -углеродном атоме. Поэтому следующий этап галогенирования происходит с большей скоростью, и остановить синтез на стадии образования моногалогенпроизводного довольно затруднительно.

Так, галогенирование кетонов, в молекулах которых один из радикалов является метильным, приводит к α, α, α -тригалогенпроизводному, которое затем легко расщепляется основанием:



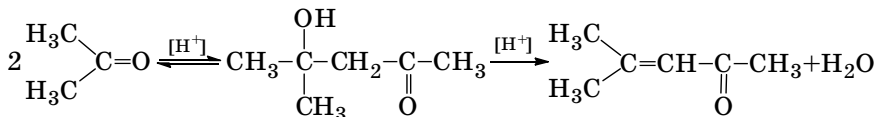
Одним из продуктов такой реакции всегда является галоформ (хлороформ в случае хлорирования, бромформ в случае бромирования и т. п.), поэтому ее называют *галоформной реакцией*.

Галоформная реакция является качественной реакцией на присутствие кетонов, особенно наглядно она происходит в случае йодирования, так как йодоформ представляет собой малорастворимое вещество ярко-желтого цвета.

Альдольная (альдольно-кетоновая) конденсация

Кетоны, как и альдегиды, способны участвовать в альдольной конденсации, но с меньшей активностью, причем вторая стадия — кетоновая конденсация — для них особенно затруднена. Альдольная конденсация с участием кетонов происходит существенно труднее по сравнению с альдегидами по причине меньшей величины частичного положительного заряда на атоме углерода карбонильной группы.

Конденсация двух молекул ацетона на первой стадии процесса приводит к образованию 4-окси-4-метилпентан-2-она. Результатом дегидратации продукта конденсации является мезитилоксид:



Конденсация Кневенагеля

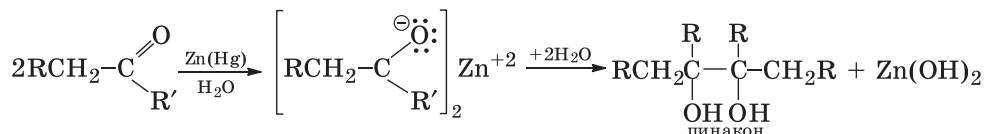
По сравнению с альдегидами активность кетонов в данной реакции значительно понижена. Кетоны вступают в реакцию с весьма ограниченным числом тех

источников карбанионов, с которыми реагируют альдегиды. Простые кетоны конденсируются по Кневенагелю с малондинитрилом $\text{CH}_2(\text{CN})_2$ и этиловым эфиром цианоуксусной кислоты, реже — с диэтилмалонатом (только в условиях катализа тетрахлоридом титана) или ацетоуксусным эфиром. Причиной, возможно, является пониженная электрофильность соответствующего реакционного центра или пространственная затрудненность (стерические препятствия) в кетоне.

Димеризация

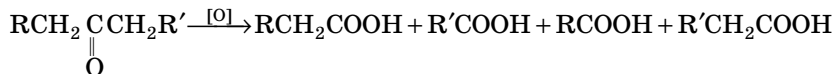
При проведении восстановления кетонов амальгамой цинка или магния в нейтральной водной среде образуются *пинаконы* — тетразамещенные этан-1,2-диолы общей формулы $\text{R}^2\text{C}(\text{OH})-\text{C}(\text{OH})\text{R}^2$, простейший представитель — тетраметилэтан-1,2-диол. Более корректно было бы называть их пинаколами, поскольку они являются спиртами, однако название «пинакон» сложилось исторически и по-прежнему используется в наше время.

Первой стадией этой реакции является трансфер электрона от атома металла к атому углерода карбонильной группы с образованием анион-радикала, на второй стадии происходит его димеризация:

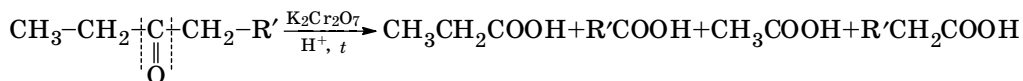


11.5.3. Реакции окисления

Кетоны окисляются лишь сильными окислителями при нагревании. При этом происходит разрыв $\text{C}-\text{C}$ -связей и образование смеси продуктов — карбоновых кислот:

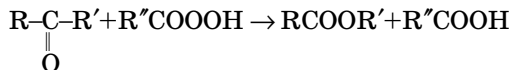


В качестве окислителей используют традиционные реагенты: перманганат калия, хромовую кислоту, дихромат калия в сернокислой среде и т. п., например:



Окисление по Байеру — Виллигеру

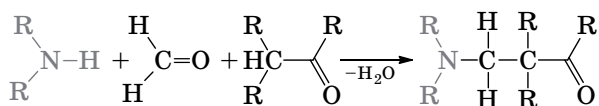
Эту реакцию проводят с органическими перкислотами:



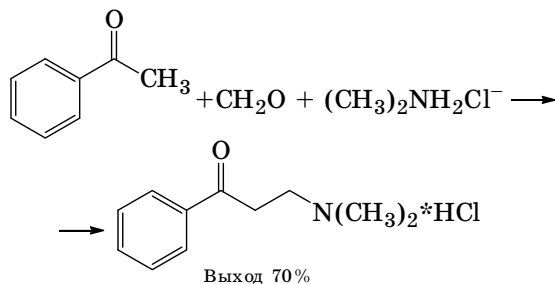
Продуктом реакции является сложный эфир соответствующей карбоновой кислоты.

Аминометилирование по Манниху

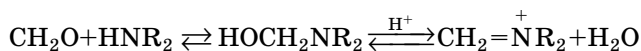
Реакция Манниха представляет собой трехкомпонентную конденсацию, в которой участвуют кетон, формальдегид и вторичный амин:



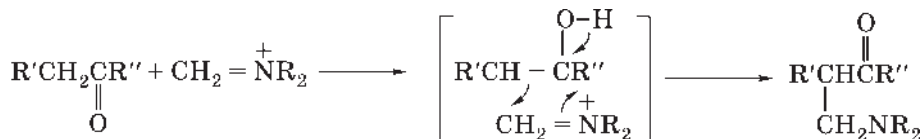
Необходимым условием является наличие атома водорода при соседнем с карбонильной группой углеродном атоме в кетоне, например:



Механизм реакции можно представить следующим образом. На первой стадии реакции формальдегид реагирует с амином, образуя соль α -метилоламина, дегидратация которой приводит к образованию диалкилметилениминиевой соли, обладающей сильными электрофильными свойствами:



На второй стадии реакции происходит атака иминиевым ионом C -нуклеофильного центра кетона, находящегося в енольной форме. В результате образуется так называемое *основание Манниха*:



11.6. ПРИМЕНЕНИЕ

Способность кетонов участвовать в различных химических превращениях определила их основное применение в качестве исходных соединений для синтеза разнообразных органических веществ: спиртов, карбоновых кислот и их ангидридов, лекарственных препаратов, в производстве всевозможных душистых веществ и красителей.

Ацетон $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$ широко применяется в качестве экстрагента и растворителя лаков и эмалей.

Циклогексанон служит исходным продуктом для получения синтетического волюка капрона.

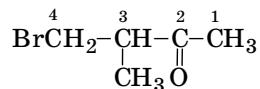
Кетон Михлера (ди-*n*-диметиламинобензофенон) применяют в производстве триарилметановых красителей.

Бензофенон $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{O}$ и его производные способны поглощать УФ-лучи, что определило их применение в кремах и лосьонах от загара, кроме того, некоторые производные бензофенона обладают противомикробной активностью и применяются в качестве консервантов. Бензофенон обладает приятным запахом герани, и поэтому его используют в парфюмерных композициях и для ароматизации мыла.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПИЧНЫХ ЗАДАНИЙ

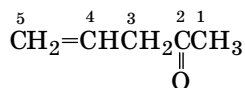
1. Постройте структурную формулу кетона, имеющего название 4-бром-3-метилбутан-2-он.

Выделим в названии базовую часть — название углеродной цепи: -бутан-. Это говорит о том, что основная цепь построена из четырех атомов углерода. При этом у четвертого атома находится атом брома (4-бром-), у третьего — метильный радикал (-3-метил-) и второй атом углерода в цепи входит в состав карбонильной группы (-2-он-). В итоге получается структурная формула:

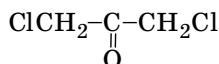


2. Постройте структурную формулу кетона, имеющего название пент-4-ен-2-он.

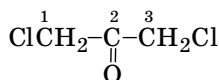
Основой структурной формулы будет углеродная цепь, состоящая из пяти атомов (пент-). Карбонильная группа включает в себя второй атом цепи (-2-он-), -4-ен расшифровывается как факт наличия двойной С=С-связи между четвертым и пятым углеродными атомами цепи. Структурная формула данного кетона имеет вид:



3. Назовите кетон, имеющий структурную формулу

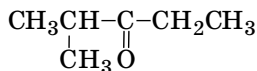


Пронумеруем углеродную цепь — в данном случае порядок нумерации (справа налево или слева направо) абсолютно равноценен:

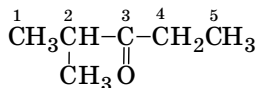


Цепь включает три атома углерода, следовательно, корневой основой будет -проп-. У первого и третьего атомов углерода присутствуют заместители — атомы хлора (1,3-дихлор-), карбонильная группа — это второй атом углерода (-2-он). В итоге название кетона: 1,3-дихлорпропан-2-он.

4. Назовите кетон, имеющий структурную формулу:



Пронумеруем цепь слева направо (по карбонильной группе направление нумерации не важно, но нумерация слева направо подразумевает меньший локант у метильной группы):

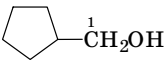


Пять атомов углерода в насыщенном цепи, следовательно, пентан. У второго атома углерода метильная группа, следовательно, 2-метил-. Положение карбонильной группы: у третьего атома углерода в цепи, следовательно, -3-он.

Название кетона: 2-метилпентан-3-он.

5. Составьте структурные формулы и дайте названия изомерным кетонам $C_6H_{12}O$.

Наличие C_6 и H_{12} в брутто-формуле говорит о том, что речь идет о предельной (насыщенной) углеродной цепи, состоящей из шести атомов углерода. Простейший представитель — *н*-гексан-2-он. Теперь можно различным образом разветвить цепь. Тогда получим еще два изомера: 3,3-диметилбутан-2-он и 3-метилпентан-2-он. Следующий шаг к получению изомеров: менять положение карбонильной группы в цепи. Получаем гексан-3-он и 4-метилпентан-3-он. Наконец, возможна межклассовая изомерия с альдегидами и спиртами: *н*-гексаналь, 4-метилпентаналь и циклопентилметанол. Сведем результаты в таблицу:

Изомерия углеродной цепи	Изомерия положения карбонильной группы	Межклассовая изомерия
<i>н</i> -гексан-2-он $\begin{array}{c} 6 \quad 2 \quad 1 \\ CH_3(CH_2)_3CCH_3 \\ \\ O \end{array}$	гексан-3-он $\begin{array}{c} 3 \quad 2 \quad 1 \\ CH_3CH_2C(CH_2)_2CH_3 \\ \\ O \end{array}$	<i>н</i> -гексаналь $\begin{array}{c} 6 \quad 1 \\ CH_3(CH_2)_4C=O \\ \\ H \end{array}$
3,3-диметилбутан-2-он $\begin{array}{c} 3 \quad 2 \quad 1 \\ (CH_3)_3CCCH_3 \\ \\ O \end{array}$	2-метилпентан-3-он $\begin{array}{c} 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \quad 5 \\ CH_3CH-C-CH_2CH_3 \\ \quad \\ CH_3 \quad O \end{array}$	4-метилпентаналь $\begin{array}{c} 5 \quad 4 \quad 3 \quad 2 \quad 1 \\ CH_3CHCH_2CH_2C=O \\ \quad \\ CH_3 \quad H \end{array}$
3-метилпентан-2-он $\begin{array}{c} 5 \quad 4 \quad 3 \quad 2 \quad 1 \\ CH_3CH_2CH-C-CH_3 \\ \quad \\ CH_3 \quad O \end{array}$		циклопентилметанол 
4-метилпентан-2-он $\begin{array}{c} 5 \quad 4 \quad 3 \quad 2 \quad 1 \\ CH_3CHCH_2-C-CH_3 \\ \quad \\ CH_3 \quad O \end{array}$		

ПРОВЕРЬТЕ РЕЗУЛЬТАТИВНОСТЬ СВОЕЙ РАБОТЫ*

1. Гомологический ряд предельных кетонов отображается общей формулой:

- 1) $C_nH_{2n}O$;
- 2) $C_nH_{2n-2}O$;
- 3) $C_nH_{2n+2}O$;
- 4) $C_nH_{2n-6}O$.

2. Представителями гомологического ряда предельных кетонов являются:

- 1) CH_4O и C_2H_6O ;
- 2) C_6H_6O и C_7H_8O ;
- 3) $C_5H_{12}O$ и $C_8H_{18}O$;
- 4) C_3H_6O и C_4H_8O .

3. Какая функциональная группа называется карбонильной?

- 1) $-CHO$;
- 2) $>C=O$;

* Правильные ответы см. в Приложении 1.

3) $-\text{COOH}$;

4) $>\text{CHOH}$.

4. В состоянии какой гибридизации находится атом углерода карбонильной группы?

1) sp^3 -;

2) sp^2 -;

3) sp -;

4) sp^2d^2 -.

5. Атомы углерода, находящиеся в sp^2 -гибридном состоянии, входят в состав:

1) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$;

2) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3$;

3) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$;

4) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$.

6. Минимальное число атомов углерода в молекуле кетона равно:

1) одному;

2) двум;

3) трем;

4) четырем.

7. К классу кетонов относится:

1) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$;

2) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$;

3) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$;

4) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHC}(\text{O})\text{CH}_3$.

8. К классу кетонов относится:

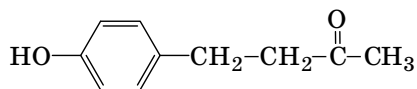
1) гексан-1,2-диол;

2) гексан-3-ол;

3) гексаналь;

4) гексан-3-он.

9. Название соединения



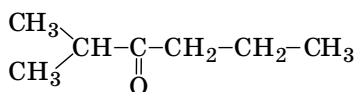
1) 4-(3-оксобутил)-фенол;

2) 1-(4-гидроксифенил)-бутан-3-он;

3) 4-(4-гидроксифенил)-бутан-2-он;

4) метиловый эфир (4-гидроксифенил)-пропановой кислоты.

10. Название соединения



1) 5-метилгексан-4-он;

- 2) 2-метилгексан-3-он;
- 3) 2-метил-4-этилбутан-3-он;
- 4) 3-метил-1-этилбутан-2-он.

11. Сколько изомерных кетонов соответствует брутто-формуле $C_5H_{10}O$?

- 1) Два;
- 2) три;
- 3) четыре;
- 4) пять.

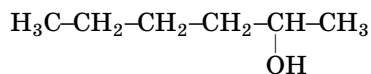
12. Реакцией Кучерова из пент-1-ина можно получить:

- 1) пентаналь;
- 2) пентан-1-ол;
- 3) пентан-2-ол;
- 4) пентан-2-он.

13. Пентан-3-он может быть получен дегидрированием:

- 1) пентан-1-ола;
- 2) пентан-3-ола;
- 3) пентан-2-ола;
- 4) пентанала.

14. Окислением спирта



может быть получен:

- 1) гексан-2,3-диол;
- 2) гексаналь;
- 3) гексан-3-он;
- 4) гексан-2-он.

15. В реакции каталитического гидрирования кетонов образуются:

- 1) карбоновые кислоты;
- 2) первичные спирты;
- 3) вторичные спирты;
- 4) третичные спирты.

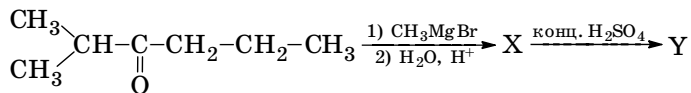
16. Реакция Гриньяра с участием кетонов приводит к образованию:

- 1) первичных спиртов;
- 2) вторичных спиртов;
- 3) третичных спиртов;
- 4) карбоновых кислот.

17. В реакции кетонов с $C_6H_5NH-NH_2$ образуются:

- 1) имины;
- 2) фенилгидразоны;
- 3) бензиловые эфиры;
- 4) бензойные кислоты.

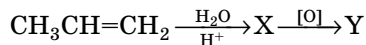
18. В цепи превращений



вещество Y называется:

- 1) 2,3-диметилгекс-3-ен;
- 2) -изопропилпент-1-ен;
- 3) 2,3-диметилгекс-2-ен;
- 4) 4,5-диметилгекс-2-ен.

19. В цепи превращений



вещество Y является:

- 1) альдегидом;
- 2) вторичным спиртом;
- 3) простым эфиром;
- 4) кетоном.

20. В отличие от альдегидов, кетоны **не** вступают в реакцию с:

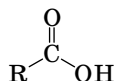
- 1) NH_3 ;
- 2) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$;
- 3) NH_2NH_2 ;
- 4) CH_3MgBr .

21. Укажите соответствие между реагентами и продуктами их реакции с гексан-2-оном $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_3$:

- | | |
|---|--|
| 1) H_2 ; | а) RCOOH ; |
| 2) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2$; | б) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$; |
| 3) NH_3 ; | в) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{OH}$; |
| 4) CH_3MgBr ; | г) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$; |
| 5) NH_2NH_2 ; | д) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{NH}$; |
| 6) $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$. | е) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{NH}_2$. |

КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Краткие теоретические положения. Карбоновые кислоты — функциональные производные углеводов.



Функциональная карбоксильная группа — COOH.

Названия карбоновых кислот образуются при добавлении суффикса «-овая кислота» к соответствующему корневому слову, образованному из названия углеводорода с тем же числом атомов углерода.

Тип гибридизации атома углерода в карбоксильной группе: sp^2 .

Простейший представитель класса — метановая кислота (НСООН).

Изомерия обусловлена только изомерией углеродного скелета и межклассовой изомерией.

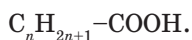
Химическая активность карбоновых кислот является следствием природы карбоксильной группы, ее полярности.

Химическое поведение карбоновых кислот обусловлено возможностями атаки реагентов по связям O—H, C—O и C α —H.

Химические реакции, наиболее характерные для карбоновых кислот: кислотные свойства, реакции нуклеофильного присоединения по карбонильной группе C=O, реакции с участием α -атомов водорода, соседних с карбонильной группой, реакции углеводородного радикала.

Карбоновые кислоты — функциональные производные углеводов, содержащие одну или несколько карбоксильных групп —COOH. Общая формула кислот R—COOH, где R — углеводородный радикал. Радикал R может быть предельным, непредельным, ациклическим, циклическим, ароматическим и пр. Алифатические кислоты, у которых число атомов C в молекуле больше 6, относят к высшим жирным кислотам, поскольку некоторые из этих кислот являются составными частями жиров.

Насыщенные монокарбоновые кислоты образуют гомологический ряд

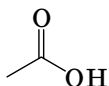


12.1. КЛАССИФИКАЦИЯ

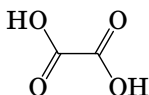
Кислоты можно классифицировать по разным признакам.

1. По числу карбоксильных групп:

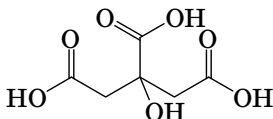
- одноосновные — одна карбоксильная группа, например уксусная кислота:



- двухосновные — две карбоксильные группы, например щавелевая кислота:

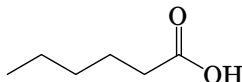


- многоосновные — три и более карбоксильные группы, например трехосновная лимонная кислота:

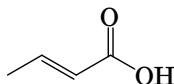


2. По природе углеводородного радикала. В зависимости от природы углеводородного радикала, связанного с карбоксильной группой, различают следующие типы карбоновых кислот:

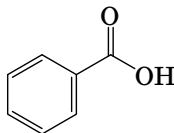
- предельные (насыщенные) алифатические кислоты, например капроновая кислота:



- непредельные алифатические кислоты, например кротоновая кислота:

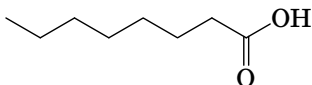


- ароматические, например бензойная кислота:

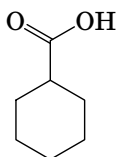


3. По наличию или отсутствию цикла в углеводородном радикале:

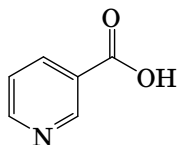
- ациклические кислоты — не содержащие циклов, например каприловая кислота:



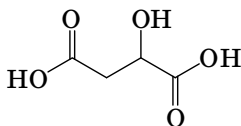
- алициклические — содержащие циклы, например циклогексанкарбоновая кислота:



- гетероциклические, например никотиновая кислота:



При введении в углеводородный радикал кислоты других функциональных групп (например, $-\text{OH}$, $\text{C}=\text{O}$, $-\text{NH}_2$ и др.) образуются окси-, кето-, аминокислоты и другие классы соединений. Например, яблочная кислота является гидроксипроизводным бутандиовой кислоты:

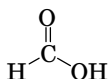


Немного истории. Уксусная кислота знакома людям с далекой древности. Ее получение при сухой перегонке (нагревании без доступа воздуха) древесины описано в сочинениях Иоанна Глаубера и Роберта Бойля. Однако природа этого вещества не была известна до XIX в. Алхимики считали, что при брожении вина винный спирт превращается в уксус, принимая на себя частицы соли — винного камня гидротартрата калия. Еще в XVIII в. брожение объясняли соединением кислых и горючих начал вина. Лишь в 1814 г. Якоб Берцелиус определил состав уксусной кислоты, а в 1845 г. немецкий химик Адольф Вильгельм Герман Кольбе осуществил ее полный синтез из угля.

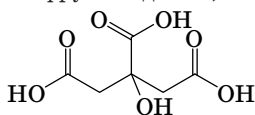


В уксусе, который образуется при прокисании вина, содержится около 5% уксусной кислоты; столовым уксусом называют 3–15%-ный раствор уксусной кислоты, а уксусной эссенцией — 70–80%-ный раствор. При действии концентрированной серной кислоты на ацетаты получают так называемую ледяную уксусную кислоту, которая не содержит воды и при охлаждении до $16,8^\circ\text{C}$ превращается в прозрачные кристаллы, напоминающие лед (отсюда и название).

Названия солей и эфиров метановой (муравьиной) кислоты — формиатов — происходят от латинского *formica* — муравей. Эту кислоту впервые получил английский естествоиспытатель Джон Рей в 1670 г., причем далеко не самым гуманным способом: нагревая муравьев в перегонной колбе. Муравьиная кислота присутствует также в пчелином яде, сосновой хвое, гусеницах шелкопряда, в небольших количествах она обнаружена в некоторых фруктах, в органах, тканях, выделениях животных и человека.



Лимонная кислота была впервые выделена из сока незрелых лимонов шведским аптекарем Карлом Шееле в 1784 г. Содержание лимонной кислоты в мякоти апельсина около 2%, в грейпфруте — до 3%, а в лимоне — 6%.

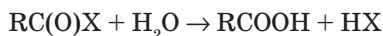


Функциональные производные карбоновых кислот образуются при замещении гидроксильной группы кислоты на какую-либо иную группу X.

Общим структурным фрагментом функциональных производных карбоновых кислот является ацильная группа:



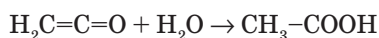
При этом гидролиз полученного производного вновь приводит к исходной кислоте:



Результат реакции гидролиза служит основанием для отнесения химических соединений к классу функциональных производных карбоновых кислот. Например, амид RC(O)NH_2 является функциональным производным карбоновой кислоты, так как гидролизуется до RCOOH , а кетон RC(O)CH_3 к ним не относится (подобного гидролиза не происходит).

Напротив, нитрилы $\text{RC}\equiv\text{N}$, в структуре которых не содержится ацильной группы, считаются функциональными производными кислот по той причине, что гидролиз нитрилов приводит к образованию кислот.

Кетены также могут рассматриваться как «внутренние ангидриды» карбоновых кислот. Простейший кетен гидролизуется до уксусной кислоты:



Функциональные производные карбоновых кислот представлены в таблице 12.1.

Таблица 12.1

Функциональные производные карбоновых кислот

Производное	Структура
Сложные эфиры	
Галогенангидриды (ацилгалогениды)*	
Ангидриды	
Амиды (первичные) $\text{R}' = \text{R}'' = \text{H}$	

Производное	Структура
Амиды (вторичные) $R' = H, R''$ углеводородный радикал	
Амиды (третичные) $R' = R'' =$ углеводородный радикал	
Нитрилы	$R-C\equiv N$
Кетены $R = H$ или углеводородный радикал	$R_2C=O$
Имиды	
Ацилазиды	
Ацилгидразиды	
Гидроксамовые кислоты	
Лактоны**	
Лактамы***	
Тиоэфиры	
Тиоамиды	

Примечания. * Приведена структура хлорангидрида (ацилхлорида). ** Лактоны — внутренние циклические сложные эфиры, содержащие группировку $-COO-$ в кольце.
*** Лактамы — внутренние амиды аминокислот.

12.2. НОМЕНКЛАТУРА

В научной литературе встречаются названия карбоновых кислот, построенные по систематической, рациональной и тривиальной номенклатурам.

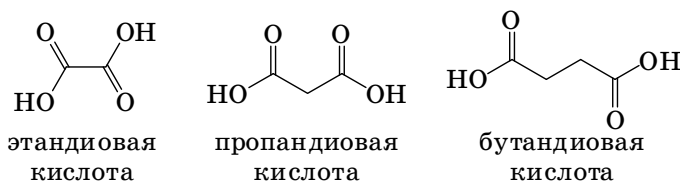
По систематической международной номенклатуре IUPAC названия карбоновых кислот строятся на основе названия наиболее длинной углеродной цепи, в со-

став которой входит карбоксильная группа $-\text{COOH}$, и суффикса «-овая кислота». Обратите внимание: атом углерода, входящий в состав карбоксильной группы, включается в число углеродных атомов цепи при подсчете их числа! Атому С карбоксильной группы приписывают номер 1, например:



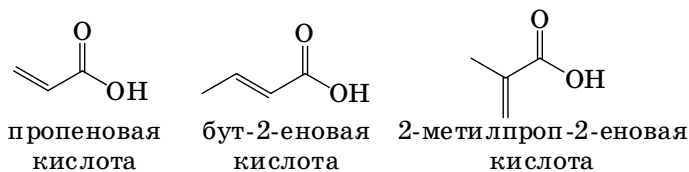
В случае разветвленной цепи информация о заместителях, присутствующих в ней, дается по общим правилам, рассмотренным ранее. Нумерацию цепи всегда начинают от атома углерода карбоксильной группы.

Число карбоксильных групп в случае двухосновных кислот указывается с помощью греческого числительного «ди»: «...диовая кислота», например:

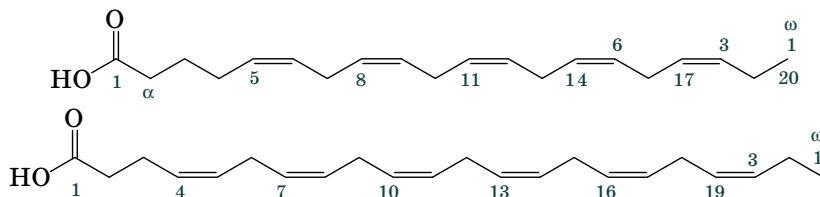


Для многоосновных кислот удобнее пользоваться рациональной номенклатурой (см. ниже).

Систематические названия непредельных карбоновых кислот строятся по общим принципам, например:



Углеродная цепь в карбоновой кислоте может иметь разную длину и различную степень ненасыщенности, например:

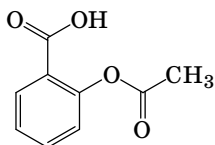


Эти кислоты имеют названия эйкозапента-5,8,11,14,17-еновая кислота и докозагекса-4,7,10,13,16,19-еновая кислота. Они относятся к омега-3-полиненасыщенным жирным кислотам, имеющим двойную углерод-углеродную связь в омега-3-позиции, т. е. после третьего атома углерода, считая от конца цепи.

Узнайте больше. Полиненасыщенные жирные кислоты класса омега-3 представляют особую ценность и значимость для здоровья человека. Наиболее важными омега-3-полиненасыщенными жирными кислотами являются α -линоленовая кислота (АЛК), эйкозапентаеновая кислота (ЭПК) и докозагексаеновая кислота (ДГК). Организм человека не способен синтезировать эти жирные кислоты из более простых веществ, поэтому единственным их источником для человека является пища. Омега-3 кислоты практически отсутствуют в растительных жирах, но в значительных количествах содержатся в печени трески, креветках, морских водорослях, рыбе жире (особенно жире сельди, скумбрии, лосося, сардин). Главным и наиболее ценным их источником является лосось.

Комплекс омега-3 снижает риск сердечно-сосудистых заболеваний, благоприятствует мозговой активности, активизирует процессы кровообращения. Докозагексаеновая кислота является главным компонентом серого вещества мозга, сетчатки глаза, спермы и клеточных мембран. Особенно важно ее наличие в достаточных количествах в организме ребенка. По рекомендациям международного научного сообщества, женщины должны потреблять не менее 200 мг в день этой кислоты в период беременности и лактации.

Ацетилсалициловая кислота впервые была синтезирована Шарлем Фредериком Жераром в 1853 г. 10 августа 1897 г. Феликс Хоффман, работавший в лабораториях фирмы Bayer AG, первый раз получил образцы ацетилсалициловой кислоты в форме, возможной для медицинского применения. Сырьем для получения ацетилсалициловой кислоты служила кора дерева ивы. Хоффман открыл лечебные свойства ацетилсалициловой кислоты, пытаясь найти лекарство для своего отца, страдавшего ревматизмом.



Ацетилсалициловая кислота (широко известна под торговой маркой «Аспирин») — лекарственное средство, оказывающее анальгезирующее (обезболивающее), жаропонижающее, противовоспалительные и антиагрегантное действие.

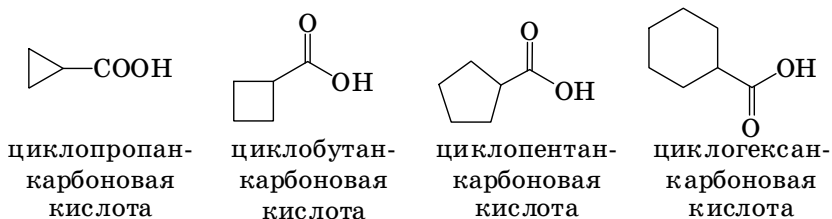
Механизм действия и профиль безопасности ацетилсалициловой кислоты хорошо изучены, ее эффективность клинически апробирована, в связи с чем данный препарат входит в список важнейших лекарственных средств Всемирной организации здравоохранения, а также в перечень жизненно необходимых и важнейших лекарственных средств Российской Федерации.

В ряде случаев построить систематическое название затруднительно. В частности, это относится к многоосновным кислотам, а также кислотам, имеющим циклический или гетероциклический углеводородный радикал. В этом случае необходимо воспользоваться рациональной номенклатурой, в которой основой названия считается сама карбоксильная группа.

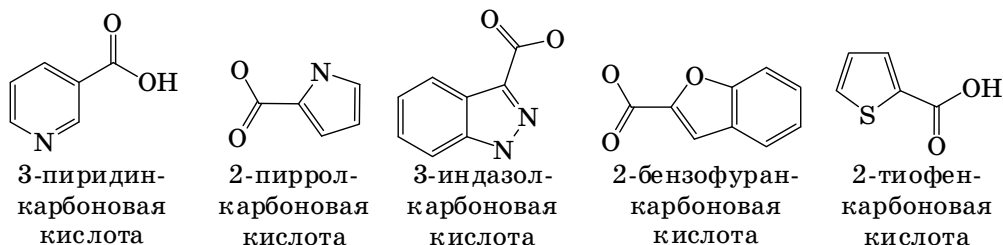
По рациональной номенклатуре к названию родоначального углеводорода добавляют суффикс «*карбоновая кислота*», не включая при этом в нумерацию цепи атом углерода карбоксильной группы. Другими словами, карбоновые кислоты рассматриваются как результат замещения атома водорода в метановой кислоте на углеводородный радикал.

Например, названия карбоновых кислот алициклического ряда C_3H_5COOH , C_4H_7COOH , C_5H_9COOH и $C_6H_{11}COOH$, содержащие циклические радикалы при

карбоксильной группе: циклопропил-, циклобутил-, циклопентил-, и циклогексил-, выглядят так:



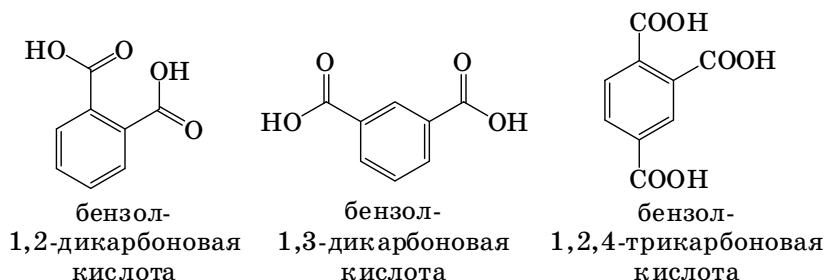
В названиях карбоновых кислот с гетероциклическим радикалом базовым является название соответствующего гетероцикла, например:



При этом цифрой указан номер атома углерода в гетероцикле, при котором находится карбоксильная группа (нумерация в цикле идет от гетероатома).

В случае многоосновных кислот число карбоксильных групп указывается греческими приставками: «дикарбоновая» для двухосновной кислоты, «трикарбоновая» для трехосновной кислоты и т. д.

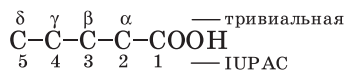
В названиях ароматических кислот корневой основой является слово «бензол», например



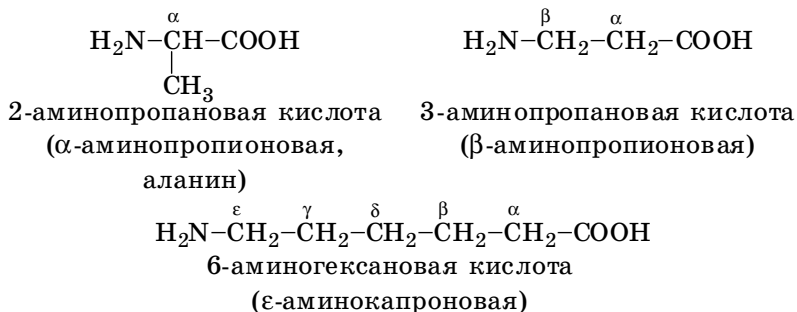
Для полиядерных ароматических радикалов:



В *тривиальной номенклатуре* атомы углерода цепи обозначаются греческими буквами:



Например:



Многие из карбоновых кислот имеют тривиальные названия (некоторые из них приведены в табл. 12.2).

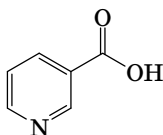
Таблица 12.2

Названия и формулы карбоновых кислот и их солей

Тривиальное название	Название по IUPAC	Формула	Название солей
Одноосновные кислоты			
Муравьиная кислота	Метановая кислота	НСООН	Формиаты
Уксусная кислота	Этановая кислота	CH ₃ COOH	Ацетаты
Пропионовая кислота	Пропановая кислота	C ₂ H ₅ COOH	Пропионаты
Масляная кислота	Бутановая кислота	C ₃ H ₇ COOH	Бутираты
Валериановая кислота	Пентановая кислота	C ₄ H ₉ COOH	Валераты
Капроновая кислота	Гексановая кислота	C ₅ H ₁₁ COOH	Капраты
Энантовая кислота	Гептановая кислота	C ₆ H ₁₃ COOH	Энантоаты
Каприловая кислота	Октановая кислота	C ₇ H ₁₅ COOH	Каприлаты
Пеларгоновая кислота	Нонановая кислота	C ₈ H ₁₇ COOH	Пеларогоаты
Каприновая кислота	Декановая кислота	C ₉ H ₁₉ COOH	Капринаты
Ундециловая кислота	Ундекановая кислота	C ₁₀ H ₂₁ COOH	Ундеканоаты
Лауриновая кислота	Додекановая кислота	C ₁₁ H ₂₃ COOH	Лаураты
—	Тридекановая кислота	C ₁₂ H ₂₅ COOH	Тридеканоаты
Миристиновая кислота	Тетрадекановая кислота	C ₁₃ H ₂₇ COOH	Миристиаты
—	Пентадекановая кислота	C ₁₄ H ₂₉ COOH	Пентадеканоаты
Пальмитиновая кислота	Гексадекановая кислота	C ₁₅ H ₃₁ COOH	Пальмитаты
Маргариновая кислота	Гептадекановая кислота	C ₁₆ H ₃₃ COOH	Маргараты
Стеариновая кислота	Октадекановая кислота	C ₁₇ H ₃₅ COOH	Стеараты
—	Нонадекановая кислота	C ₁₈ H ₃₇ COOH	Нонадеканоаты
Арахидиновая кислота	Эйкозановая кислота	C ₁₉ H ₃₉ COOH	Арахаты
—	Генэйкозановая кислота	C ₂₀ H ₄₁ COOH	Генэйкозаноаты

Тривиальное название	Название по IUPAC	Формула	Название солей
Одноосновные кислоты			
Бегеновая кислота	Докозановая кислота	$C_{21}H_{43}COOH$	Бегенаты
—	Трикозановая кислота	$C_{22}H_{45}COOH$	Трикозаноаты
Лигноцериновая кислота	Тетракозановая кислота	$C_{23}H_{47}COOH$	Лигноцераты
—	Пентакозановая кислота	$C_{24}H_{49}COOH$	Пентакозаноаты
Двухосновные кислоты			
Щавелевая кислота	Этандиовая кислота	$HOOC-COOH$	Оксалаты
Малоновая кислота	Пропандиовая кислота	$HOOC-CH_2-COOH$	Малонаты
Янтарная кислота	Бутандиовая кислота	$HOOC-(CH_2)_2-COOH$	Сукцинаты
Глутаровая кислота	Пентандиовая кислота	$HOOC-(CH_2)_3-COOH$	Глутараты
Адипиновая кислота	Гександиовая кислота	$HOOC-(CH_2)_4-COOH$	Адипинаты
Пимелиновая кислота	Гептандиовая кислота	$HOOC-(CH_2)_5-COOH$	Пимелинаты
Пробковая кислота	Октандиовая кислота	$HOOC-(CH_2)_6-COOH$	Субераты
Азелаиновая кислота	Нонандиовая кислота	$HOOC-(CH_2)_7-COOH$	Азелаинаты
Себациновая кислота	Декандиовая кислота	$HOOC-(CH_2)_8-COOH$	Себацинаты

Узнайте больше. *Никотиновая кислота* (ниацин, витамин PP, также витамин B₃) — витамин, участвующий во многих окислительных процессах в живых клетках, лекарственное средство.



Белый кристаллический порошок без запаха, слабокислого вкуса. Плохо растворим в холодной воде (1:70), лучше в горячей (1:15), мало растворим в этаноле, очень мало — в эфире.

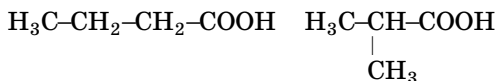
Содержится в ржаном хлебе, ананасе, свекле, гречневой крупе, фасоли, мясе, грибах, печени, почках. В пищевой промышленности используется в качестве пищевой добавки Е375 (с 1 августа 2008 г. исключена из списка разрешенных на территории России добавок). Суточная потребность взрослого человека 15–20 мг.

Гиповитаминоз PP приводит к пеллагре — заболеванию, симптомами которого являются дерматит, диарея, деменция.

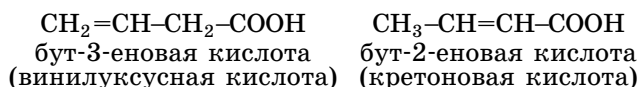
12.3. ИЗОМЕРИЯ

У карбоновых кислот возможны следующие виды изомерии.

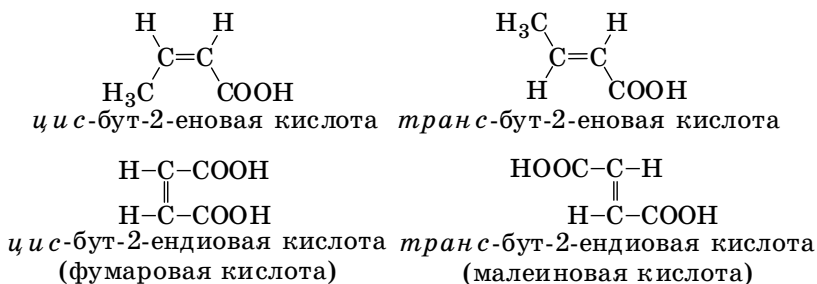
1. Изомерия углеродной цепи. В ряду алкановых кислот такой вид изомерии начинается с бутановой кислоты (C_4H_9COOH), которая существует в виде двух изомеров: бутановой и 2-метилпропановой кислот:



2. Для непредельных карбоновых кислот возможна изомерия положения кратной связи, например:

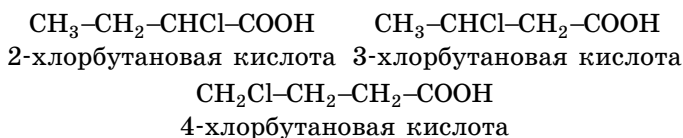


3. Для непредельных карбоновых кислот возможна *цис-транс*-изомерия, например:



4. Межклассовая изомерия: например, масляной кислоте ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) изомерны метиловый эфир пропановой кислоты ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_3$) и этиловый эфир уксусной кислоты ($\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$).

5. У гетерофункциональных кислот имеется изомерия, связанная с положением функциональных групп, например существуют три изомера хлормасляной кислоты:



6. Оптическая изомерия встречается у карбоновых кислот, в молекулах которых присутствует асимметрический центр — sp^3 -гибридный атом углерода, связанный с четырьмя различными заместителями. Например, 2-метилбутановая кислота существует в виде двух оптических изомеров D и L.

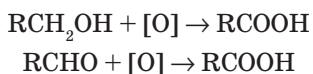
12.4. ПОЛУЧЕНИЕ

Наиболее распространенными промышленными методами получения карбоновых кислот являются окислительные и гидролитические процессы, а также процесс гидрокарбонилирования.

12.4.1. Окисление

Окисление спиртов и альдегидов

Карбоновые кислоты можно получить окислением спиртов и альдегидов:

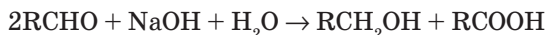


В качестве окислителей спиртов чаще всего используют *реагент Джонса* (раствор оксида хрома (VI) в разбавленной серной кислоте) или водный раствор

перманганата калия (подкисленный или нейтральный). Для альдегидов применим также оксид серебра (I).

Окисление по Джонсу проходит в мягких условиях (при температуре 15–20°C), при которых окисления кратных связей не происходит, что важно в случае использования в синтезе непредельных спиртов.

Окисление-восстановление альдегидов, не способных вступать в альдольную конденсацию (отсутствуют α -водородные атомы), проводят при нагревании в присутствии сильных оснований (*реакция Канниццо*):



На первой стадии процесса гидроксил-анион обратимо присоединяется к карбонильной группе с образованием оксиалкоксил-аниона, который затем восстанавливает альдегид до спирта.

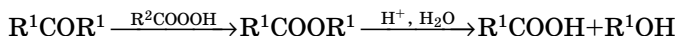
Окисление метилкетонов



Эту реакцию называют *галоформной реакцией*. Дибром и гидроксид натрия могут быть заменены на гипохлориты. Этот метод получения карбоновых кислот довольно ограничен вследствие возможности замещения на галоген в радикале R.

Окисление кетонов

Карбоновые кислоты можно получать окислением кетонов надкислотами. Этот метод называется *окислением по Байеру — Виллигеру*. В качестве окислителей используют надбензойную $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOOH}$, надуксусную CH_3COOOH или трифторнадуксусную CF_3COOOH кислоты.



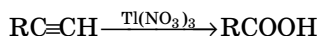
Метод применим для алифатических и ароматических кетонов, не содержащих кратных связей.

Окисление алканов

Одним из промышленных способов получения карбоновых кислот является окисление алканов кислородом воздуха или техническим кислородом при высокой температуре в присутствии или в отсутствие катализаторов (металлов, их оксидов или солей). При окислении углеводородов обычно образуется смесь кислот с разным числом углеродных атомов.

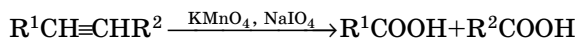
Окисление алкинов

Окисление алкинов проводят солями таллия (III):



Окисление алкенов

Окисление алкенов до карбоновых кислот осуществляют действием смеси перманганата калия и периодата натрия в водном ацетоне. При этом процесс окисления сопровождается деструкцией исходного алкена:

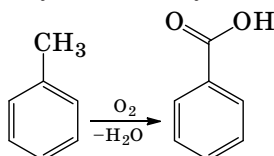


Первоначально алкен окисляется до диола перманганатом калия, на второй стадии процесса образовавшийся диол окисляется до карбоновой кислоты избытком периодата натрия. Эту реакцию используют для установления структуры алкенов.

Окисление алкиларенов

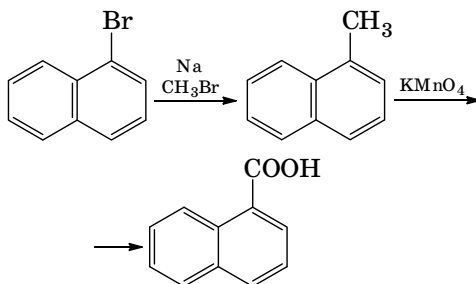
Этим способом получают ароматические карбоновые кислоты. При этом первичные и вторичные алкильные группы окисляются до карбоксильной.

Например, бензойную кислоту можно получить из толуола:



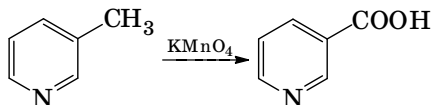
В качестве окислителя обычно используют водные (щелочной или нейтральный) растворы перманганата калия, подкисленный раствор бихромата натрия или водную азотную кислоту.

Например, исходя из α -бромнафталина, можно получить 1-нафталинкарбоновую кислоту:



Окисление гетероциклических соединений

Окисление алкилзамещенных гетероциклических соединений приводит к образованию гетероциклических карбоновых кислот за счет окисления алкильной группы, например:



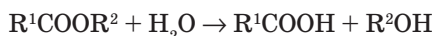
12.4.2. Гидролиз

Гидролиз тригалогеналканов



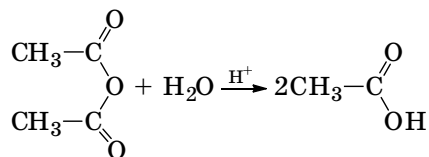
Гидролиз сложных эфиров

Гидролиз сложных эфиров катализируется кислотой или основанием.



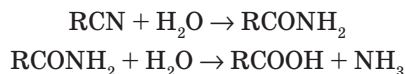
Гидролиз ангидридов кислот

Реакция катализируется кислотой:



Гидролиз нитрилов и амидов

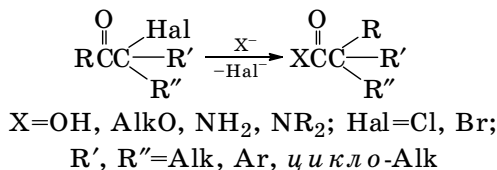
При гидролизе нитрилов первоначально образуется амид, который, как правило, достаточно легко гидролизуется далее. На второй стадии реакции образуется карбоновая кислота:



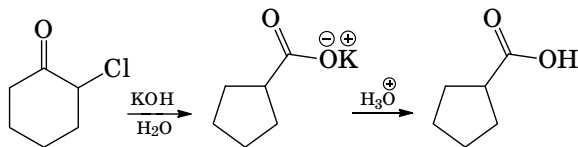
Реакция катализируется кислотой или основанием.

Переэтерификация Фаворского

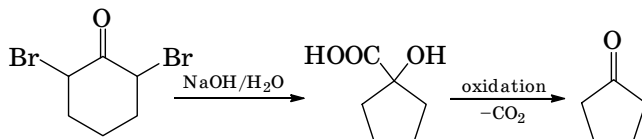
Под действием щелочей α -галогенкетоны подвергаются переэтерификации в карбоновые кислоты. При замене щелочей на алкоголяты или амиды щелочных металлов продуктами реакции становятся сложные эфиры или амиды карбоновых кислот соответственно. В общем виде реакцию можно представить схемой:



В случае циклических α -галогенкетонов происходит сокращение цикла:



Переэтерификацию α, α' -дибромциклогексанонов в 1-гидроксициклопентанкарбоновую кислоту, сопровождающуюся окислительным элиминированием, называют *деградацией Виллаха*:



12.4.3. Карбоксилирование

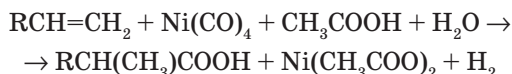
Термин «карбоксилирование» предполагает процесс введения карбоксильной группы в молекулу органического соединения. Наиболее широко применяемые на практике реагенты, используемые с этой целью, — оксиды углерода (II и IV).

Карбоксилирование алкенов

Реакция алкенов с оксидом углерода (II) и водяным паром в присутствии тетракарбонилникеля или фосфорной кислоты при температуре 300–400°C и давлении 200–500 атм приводит к образованию смеси кислот нормального и изостроения. Например, из пропена образуется смесь бутановой и 2-метилпропановой кислот:



Метод Penne предполагает протекание аналогичной реакции в более мягких условиях (при температуре 170°C) в присутствии тетракарбонилникеля и уксусной кислоты:



Карбоксилирование металлорганических соединений

Карбоксилирование реактивов Гриньяра и литийорганических соединений проводят с помощью диоксида углерода:



На практике для проведения этих реакций раствор металлорганического соединения вливают в мелко измельченный «сухой лед» при очень интенсивном перемешивании.

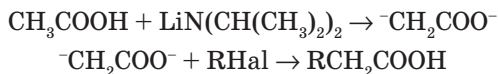
Карбоксилирование илидов фосфора

Реакция фосфониевых илидов с оксидом углерода (IV) приводит к образованию карбоновых кислот согласно схеме:



12.4.4. Введение группы $-\text{CH}_2\text{COOH}$

Для введения группы $-\text{CH}_2\text{COOH}$ используют диизопропиламид лития и некоторые его аналоги. Диизопропиламид лития позволяет получить достаточно устойчивые дианионы монокарбоновых кислот, которые далее реагируют с алкилгалогенидами. Реакция идет согласно схеме:



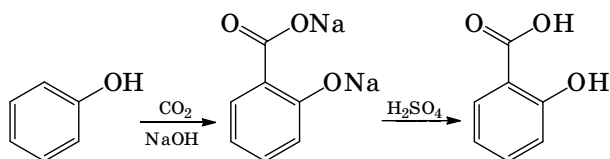
Эта реакция позволяет вводить заместители в углеводородный радикал карбоновой кислоты.

12.4.5. Синтез ароматических кислот

Для получения ароматических кислот имеются свои специфические методы синтеза.

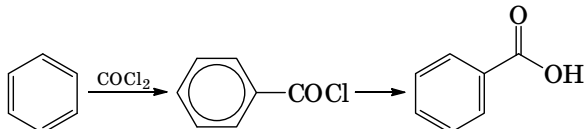
Синтез Кольбе — Шмидта

Промышленный метод получения салициловой кислоты из фенолята натрия и диоксида углерода является примером *синтеза Кольбе — Шмидта*:



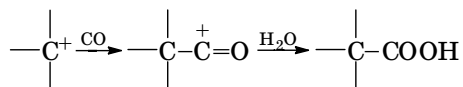
Реакция Фриделя — Крафтса

Реакция бензола с фосгеном приводит первоначально к ацилхлориду карбоновой кислоты, последующий гидролиз которого дает саму кислоту:



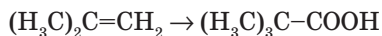
Реакция Коха — Хаафа

Реакция Коха — Хаафа является частным случаем гидрокарбоксилирования алкенов под действием смеси HCOOH и концентрированной H_2SO_4 (образование CO in situ). Механизм реакции включает протонирование алкена с образованием карбкатиона, который затем реагирует с CO с образованием оксокарбениевого иона (I). Гидратация последнего приводит к продукту реакции:



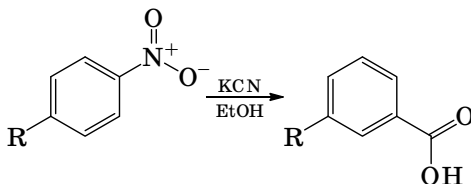
На практике синтез проводят обычно при температурах $0-40^\circ\text{C}$, постепенно добавляя алкен к смеси HCOOH и концентрированной H_2SO_4 , после чего реакционную смесь выливают на лед и выделяют продукт реакции. Выход карбоновой кислоты определяется устойчивостью карбениевого иона и достигает подчас 95%.

Реакция имеет техническое значение для синтеза пивалиновой (триметилуксусной) кислоты и ее аналогов:



Реакция Рихтера

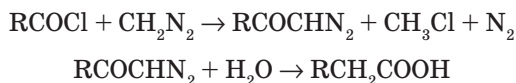
Реакция Рихтера заключается во взаимодействии ароматического *пара*-замещенного нитросоединения с цианидом калия, при этом происходит карбоксилирование в *орто*-положение к нитрогруппе:



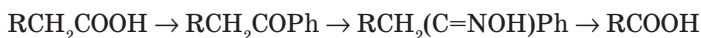
12.4.6. Гомологизация

Химические методы позволяют получать из низших гомологов высшие и наоборот.

Реакция Арндта — Эйлера осуществляется при действии диазометана на ацилгалогениды кислот и позволяет увеличить углеводородный радикал на CH_2 -группу, т. е. получить следующую в гомологическом ряду карбоновую кислоту. На первой стадии реакции образуется диазокетон RCOCHN_2 , который затем гидролизуют в присутствии оксида серебра:



Обратный путь превращения карбоновой кислоты в кислоту, предыдущую в гомологическом ряду, может быть проведен трехстадийным синтезом, включающим образование оксимов:



12.5. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Низшие карбоновые кислоты — подвижные бесцветные жидкости с характерным резким запахом, хорошо растворимые в воде. Карбоновые кислоты C_4 – C_9 — маслянистые жидкости. Высшие карбоновые кислоты ($>\text{C}_9$) являются твердыми веществами, не имеющими запаха, нерастворимыми в воде.

Низшие карбоновые кислоты в безводном виде и в виде концентрированных растворов раздражают кожу и вызывают ожоги, особенно муравьиная и уксусная кислоты.

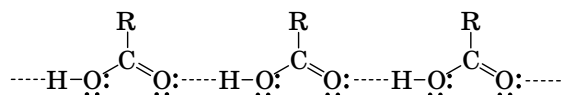
С повышением относительной молекулярной массы растворимость кислот в воде и плотность карбоновых кислот уменьшаются, а температура кипения возрастает. Плотность карбоновых кислот $< 1 \text{ г/см}^3$. Исключение составляют муравьиная и уксусная кислоты, плотность которых больше единицы: $1,2196 \text{ г/см}^3$ и $1,0492 \text{ г/см}^3$ соответственно.

Кислоты C_1 – C_3 смешиваются с водой в любых соотношениях, с увеличением числа атомов углерода в цепи растворимость падает.

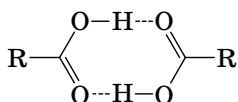
Температура кипения возрастает по мере увеличения молекулярной массы, при одном и том же числе углеродных атомов кислоты нормального строения кипят при более высокой температуре, чем кислоты разветвленного строения.

Карбоновые кислоты кипят при значительно более высоких температурах, чем спирты, близкие им по молекулярной массе. Причина заключается в образовании более прочных межмолекулярных водородных связей. На это есть несколько причин. Во-первых, полярность связи $\text{O}-\text{H}$ в кислотах выше, чем в спиртах. Во-вторых, в межмолекулярные взаимодействия вовлекаются сильно поляризованные атомы кислорода карбонильной группы $\text{C}=\text{O}$.

В общем виде ассоциацию молекул карбоновых кислот можно отобразить схемой:

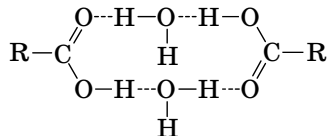


В твердом и жидком состояниях карбоновые кислоты существуют преимущественно в виде плоских циклических димеров вида:



Длина водородной связи в димере 0,76 нм, а ее энергия составляет величину 29 кДж/моль. Для некоторых карбоновых кислот подобного рода ассоциация сохраняется в жидком состоянии и даже в парах.

Хорошая растворимость карбоновых кислот в воде объясняется их способностью к образованию водородных связей с молекулами воды:



Узнайте больше. Карбоновые кислоты широко распространены в природе. В свободном состоянии кислоты присутствуют в плодах некоторых растений, крови, выделениях животных; они входят в состав жиров, эфирных и растительных масел, восков. Важную роль карбоновые кислоты играют в обмене веществ.

Муравьиная кислота содержится в выделениях муравьев, крапиве, пчелином яде, сосновой хвое, уксусная кислота — продукт уксуснокислого брожения. Масляная кислота образуется при прогоркании сливочного масла. Валериановая кислота присутствует в корне растения валериана. Капроновая, каприловая и каприновая кислоты получили свое название в связи с содержанием в козьем молоке (от *лат.* а саер — козел). Энантовая кислота получила свое название от греческих *oine* — вино и *anthos* — цветок. Пеларгоновая кислота содержится в летучем масле пеларгонии розовой и других растений семейства гераниевых. Лауриновая кислота (также лавровая) имеется в больших количествах в лавровом масле. Миристиновая кислота присутствует в мускатном орехе. Пальмитиновая кислота — компонент пальмового масла, выжимаемого из ядер кокосового ореха (копры). Название стеариновой кислоты происходит от греческого *stear*, что означает жир. Стеариновая и пальмитиновая кислоты относятся к наиболее важным жирным кислотам и составляют основную часть большинства растительных и животных жиров. Из смеси этих кислот (стеарина) раньше изготавливали свечи.

Арахидовая кислота встречается в масле земляного ореха — арахиса. Бегеновая кислота содержится в бегеновом масле. Практически чистую лигноцериновую кислоту (от *лат.* *lignum* — дерево, древесина и *sega* — воск) извлекают из смолы бука.

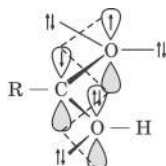
Кислоты с более длинными углеводородными радикалами в молекуле встречаются в основном в восках, например церотиновая, монтановая — в горном воске (монтан-воске), от латинского *montana* — гористые места, горные области, мелиссиновая — в пчелином воске (от *греч.* *melissa* — пчела).

3,13,19-триметилтрикозановая кислота имеет тривиальное название фтииновая кислота, происходящее от греческого *phthisis* — чахотка. Вместе с туберкулостеариновой кислотой она содержится в оболочке туберкулезной палочки.

Транс-9-кетодецен-2-овая кислота (телергон) является феромоном, выделяемым пчелиной маткой. Телергон регулирует состав пчелиной семьи, препятствуя откладыванию яиц рабочими пчелами и образованию новых маток.

12.6. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

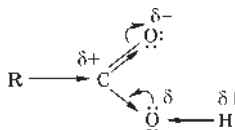
Доминирующую роль в химических реакциях с участием карбоновых кислот играет карбоксильная группа. Карбоксильная группа COOH представляет собой сочетание карбонильной C=O - и гидроксильной OH -групп. Атомы углерода и кислорода карбоксильной группы лежат в одной плоскости — карбоксильная группа планарна. Атом углерода карбоксильной группы находится в состоянии sp^2 -гибридизации. Связь C=O длиннее, чем в кетонах, а связь C-O короче, чем в спиртах. Это указывает на факт сопряжения неподеленной пары атома кислорода гидроксильной группы и орбиталей карбонильной группы:



Близость расположения карбонильной и гидроксильной групп в молекуле карбоновой кислоты приводит к настолько сильному влиянию их друг на друга, что их химическое поведение в карбоновых кислотах весьма значительно отличается от свойств этих групп в альдегидах, кетонах и спиртах.

Карбоновые кислоты содержат сильнополярную связь между атомами кислорода и водорода в гидроксильной группе, которая еще больше поляризуется под влиянием атома кислорода, входящего в состав карбонильной группы. Карбонильная группа по отношению к группе OH выступает в роли электроноакцептора, а гидроксильная группа за счет $+M$ -эффекта — в роли электронодонора, подающего электронную плотность на карбонильную группу.

Взаимное влияние OH- и C=O -групп приводит к перераспределению электронной плотности: атом кислорода карбонильной группы смещает электронную плотность в свою сторону, на атоме углерода формируется частичный положительный заряд, что приводит, в свою очередь, к смещению электронной плотности от атома кислорода в группе OH :



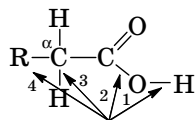
Другими словами, атом кислорода гидроксильной группы проявляет $+M$ -эффект и увеличивает полярность связей OH , но в то же время в некоторой степени уменьшает положительный заряд на углеродном атоме по сравнению с альдегидами и кетонами. Одновременно действует электроноакцепторный индуктивный эффект ($-I$) кислородных атомов. При этом электронная плотность на атоме кислорода группы OH уменьшается и связь O-H ослабляется. В результате атом водорода гидроксильной группы приобретает кислотные свойства и легко отщепляется при растворении кислоты в воде. При диссоциации образуется стабилизированный сопряжением анион, в котором обе связи C-O равноценны:



В свою очередь, группа OH снижает положительный заряд на группе C=O, вследствие чего ее способность к реакциям присоединения, характерным для карбонильных соединений, резко уменьшается.

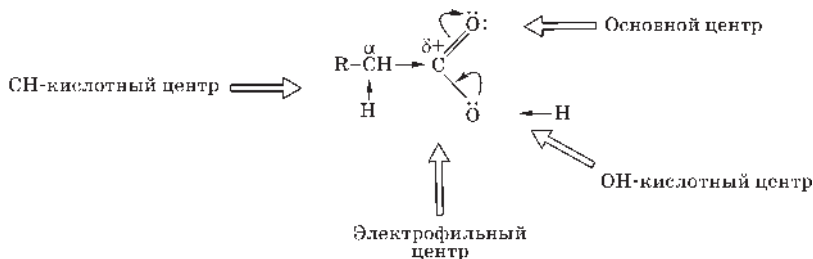
Величина pK_a большинства алифатических кислот составляет в среднем 4,8. Электроноакцепторные заместители, в том числе кратные связи, стабилизирующие карбоксилатный анион, увеличивают кислотность, электронодонорные снижают ее, однако в значительно меньшей степени. Влияние заместителя быстро падает по мере его отдаления от группы COO^- .

При рассмотрении химических свойств карбоновых кислот следует иметь в виду наличие нескольких возможных направлений для атаки реагентов: 1 — по связи O—H; 2 — по связи C—O; 3 — по $\text{C}_\alpha\text{—H}$; 4 — по углеводородной составляющей R:



Таким образом, в молекуле карбоновой кислоты можно выделить несколько реакционных центров, предопределяющих химическое поведение соединений этого класса:

- OH-кислотный центр обусловлен сильной поляризацией связи O—H;
- электрофильный центр возникает вследствие значительного частичного положительного заряда на атоме углерода карбоксильной группы;
- основной центр на атоме кислорода карбонильной группы, обладающем неподеленными электронными парами;
- слабый СН-кислотный центр, более сильно проявляющийся в производных карбоновых кислот.



В соответствии с этим химические реакции с участием карбоновых кислот можно разделить на четыре большие группы.

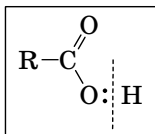
1. Процессы, сопровождающиеся разрывом связей O—H, к которым относятся электролитическая диссоциация по кислотному типу, сольволитические реакции.

2. Двухстадийный механизм реакции по атому углерода карбонильной группы, включающий атаку нуклеофильной частицы :Y с последующим ее присоединением. На второй стадии происходит разрыв связи C—O, отщепление уходящей группы и образование конечного продукта.

3. Декарбоксилирование — деструкция молекулы с трансформацией карбоксильной группы в диоксид углерода.

4. Реакции по α -углеродному атому — атому, соседнему с карбоксильной группой.

12.6.1. Процессы, сопровождающиеся разрывом связей О–Н



К этой группе свойств относятся процессы, сопровождающиеся разрывом связей О–Н: электролитическая диссоциация по кислотному типу, сольволитические реакции.

Кислотные свойства

Электролитическая диссоциация карбоновых кислот, являющихся слабыми электролитами, происходит обратимо:



При этом среда в растворе является слабокислой и лакмус приобретает красный цвет.

Способность карбоновых кислот к диссоциации по кислотному типу обусловлена двумя факторами: значительной поляризацией связей О–Н в исходной молекуле и стабилизацией образующегося карбоксилат-аниона за счет делокализации в нем отрицательного заряда.

Карбоновые кислоты, как правило, являются слабыми кислотами ($pK_a \sim 4-5$), однако более сильными, чем спирты и фенолы вследствие делокализации заряда в карбоксилат-ионе.

Кислотные свойства RCOOH усиливаются электроноакцепторными заместителями и наличием кратных связей в углеводородном радикале R . При этом pK_a уменьшается. Например, pK незамещенной этановой кислоты равно 4,76, а для монохлор-, дихлор- и трихлор-замещенных этановых кислот значения pK_a составляют 2,87, 1,29 и 0,65 соответственно.

Напротив, электронодонорные заместители снижают кислотность. При этом pK_a увеличивается. Так, pK_a метановой, этановой и пропановой кислот равны 3,75, 4,76 и 4,86 соответственно.

Влияние заместителей резко ослабевает с ростом их удаленности от карбоксильной группы.

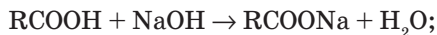
Ароматические кислоты более сильные, чем алифатические. Наличие сильных акцепторов в *пара*-, а особенно в *орто*-положении к карбоксильной группе увеличивает силу кислоты. *Орто*-замещенные ароматические кислоты всегда более сильные, чем *пара*-замещенные. Это явление называют *орто*-эффектом.

Степень диссоциации карбоновых кислот существенно зависит и от природы растворителя. В апротонных растворителях карбоновые кислоты существуют в практически недиссоциированной форме. В протонных растворителях наибольшая диссоциация наблюдается в воде.

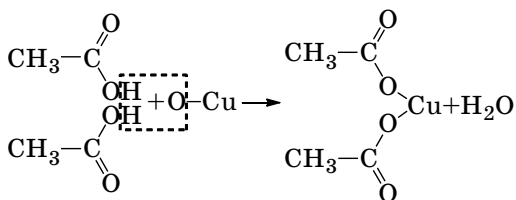
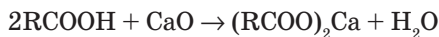
Образование солей

Карбоновые кислоты образуют соли в результате взаимодействия с:

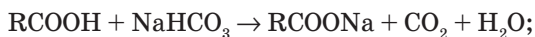
- основаниями:



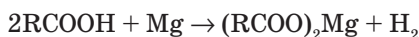
- основными оксидами:



- солями более слабых кислот



- активными металлами

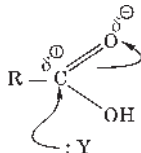


Соли карбоновых кислот легко гидролизуются, их растворы имеют щелочную реакцию. Соли кислот, имеющих от одиннадцати атомов углерода в цепи и выше, называются *мылами*.

При нагревании аммонийных солей карбоновых кислот образуются их амиды:



12.6.2. Реакции с участием карбонильной группы



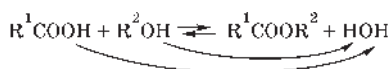
Двухстадийный механизм реакции по атому углерода карбонильной группы включает атаку нуклеофильной частицы :Y с последующим ее присоединением. На второй стадии происходит разрыв связи C–O, отщепление уходящей группы и образование конечного продукта.

Гидроксид-анион является плохой уходящей группой, поэтому реакции данного типа требуют кислотного катализа. Особенно в случае слабых нуклеофилов, таких как спирты.

К реакциям нуклеофильного замещения у sp^2 -гибридного атома углерода карбоксильной группы относятся: этерификация, образование ацилгалогенидов, восстановление гидридами.

Этерификация

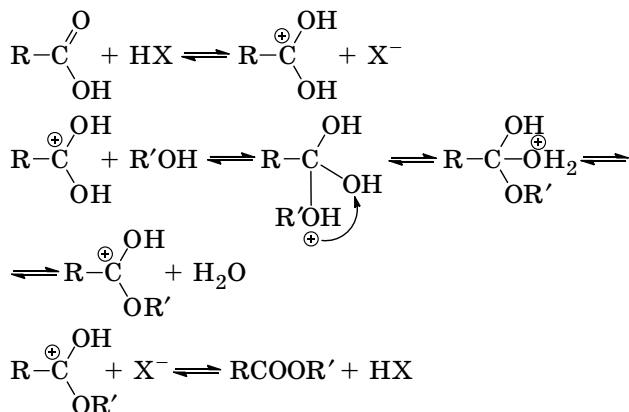
Обратимое взаимодействие карбоновой кислоты и спирта с образованием слож-



ного эфира в условиях кислотного катализа называется реакцией этерификации (от *лат. ether* — эфир):

Образование воды происходит в результате соединения гидроксильной группы кислоты и атома водорода гидроксильной группы спирта. В то же время при введении в реакцию кислоты, меченой изотопом ^{18}O по карбонилу, наблюдается потеря активности. Это свидетельствует о том, что в реакции затрагивается и карбонильный атом кислорода.

Реакция этерификации относится к процессам нуклеофильного присоединения-отщепления. Механизм этой реакции заключается в протонировании атома кислорода карбонильной группы карбоновой кислоты кислотным катализатором и последующее взаимодействие образовавшегося карбокатиона с молекулой спирта:

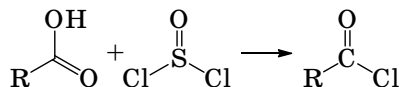


Этерификация является реакцией обратимой. Смещение равновесия вправо достигается непрерывной отгонкой образующейся воды.

Ограничения синтетических возможностей данной реакции связаны с нестабильностью ряда карбоновых кислот и спиртов в присутствии сильных кислот, применяемых в качестве катализаторов, или пространственные эффекты (наличие объемных радикалов в молекулах спирта и кислоты), усиливающие нестабильность промежуточных соединений.

Образование ацилхлоридов

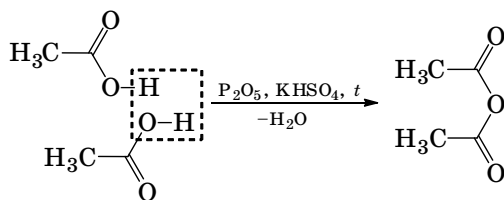
Карбоновые кислоты реагируют с пентахлоридом фосфора, трихлоридом фосфора или тионилхлоридом с образованием ацилхлоридов. При этом происходит замещение гидроксильной группы на Cl:



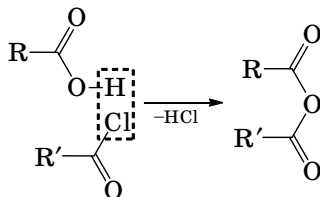
Хлорангидриды карбоновых кислот (ацилхлориды) обладают высокой реакционной способностью и широко используются в органическом синтезе. Формилхлорид HCOCl весьма неустойчив и быстро разлагается с выделением оксида углерода (II) и хлороводорода. Правда, в ряде реакций (например, в реакции Гаттермана — Коха) смесь $\text{CO} + \text{HCl}$ ведет себя как хлорангидрид метановой кислоты.

Образование ангидридов

При нагревании карбоновых кислот с оксидом фосфора (V) образуются ангидриды, например образование уксусного ангидрида из уксусной кислоты может быть отображено схемой:

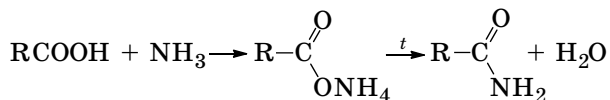


Реакция может осуществляться с участием карбоновой кислоты и ее галогенангидрида:



Образование амидов

При действии на карбоновые кислоты аммиака (газообразного или в растворе) образуются аммонийные соли, которые при нагревании превращаются в амиды:

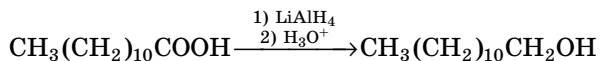


Например:

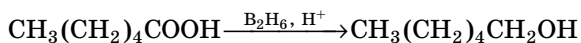


Восстановление

Восстановление карбоновых кислот каталитическим гидрированием или действием натрия в спирте происходит с большим трудом. Однако алюмогидрид лития энергично восстанавливает карбоновые кислоты до первичных спиртов. Например, додекан-1-ол синтезируют восстановлением додекановой кислоты:



Процесс восстановления карбоновых кислот действием диборана идет в более мягких условиях. Так, гексанол образуется при восстановлении гексановой кислоты дибораном при комнатной температуре:



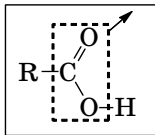
Процесс не затрагивает присутствующие в молекуле карбоновой кислоты другие функциональные группы, такие как NO_2 , COOR и CN .

Избирательное восстановление до альдегидов может быть проведено реакцией карбоновой кислоты с литием в метиламине. Образующийся при этом альдегид пе-

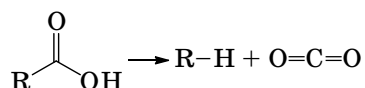
реводится метиламином в азометин, последующий гидролиз которого дает конечный продукт — альдегид:



12.6.3. Декарбоксилирование



Декарбоксилирование — деструкция молекулы с трансформацией карбоксильной группы в диоксид углерода, происходящая преимущественно по схеме:



Условия протекания реакции декарбоксилирования определяются природой карбоновой кислоты. Многие кислоты декарбоксилируются просто при нагревании, другие требуют присутствия щелочей или солей. Наличие в молекуле карбоновой кислоты сильных электроноакцепторных заместителей с $-I$ -эффектом (например, NO_2 , COOH , $\text{C}\equiv\text{N}$, $\text{C}=\text{O}$, Hal^- и др.) значительно облегчает процесс декарбоксилирования. Так, нитроуксусная ($\text{NO}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$), малоновая ($\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$), цианоуксусная ($\text{N}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{COOH}$), ацетоуксусная ($\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{COOH}$), трихлоруксусная (CCl_3-COOH) кислоты легко декарбоксилируются уже при температурах $100-150^\circ\text{C}$.

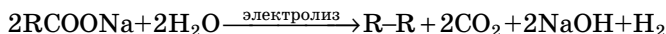
Реакция Дюма

Сплавление солей карбоновых кислот со щелочью (NaOH или KOH) вызывает их декарбоксилирование с образованием алканов:



Электролиз по Кольбе

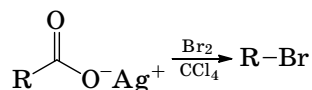
Электролиз водных растворов солей карбоновых кислот приводит к образованию алканов:



Реакцию проводят в водных или спиртовых растворах на платиновых или угольных электродах при температуре $20-50^\circ\text{C}$.

Реакция Бородина — Хундиккера

Реакция заключается в обработке серебряных или ртутных солей карбоновых кислот дибромом с образованием алкилбромидов:



Образование кетонов

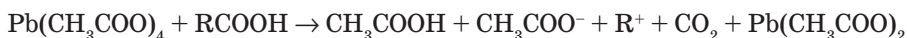
При нагревании в присутствии гидроксида бария карбоновые кислоты (а также их кальциевые и бариевые соли) декарбоксилируются с образованием симметрических кетонов:



Эта реакция в недавнем прошлом лежала в основе промышленного метода получения ацетона.

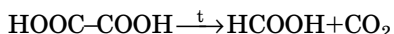
Окислительное декарбоксилирование

При окислительном декарбоксилировании тетраацетатом свинца в зависимости от условий образуются алканы, алкены или эфиры уксусной кислоты:



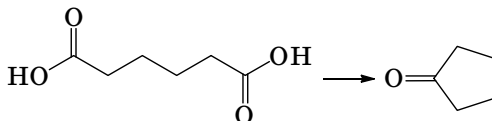
Образовавшийся карбокатион, отщепляя протон, превращается в алкен, а захватывая ацет-анион — в эфир.

Простейшие двухосновные кислоты (щавелевая и малоновая) термически неустойчивы и легко декарбоксилируются до монокарбоновых кислот, например

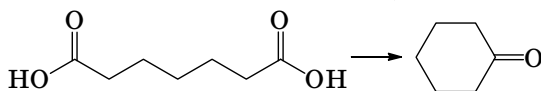


Внутримолекулярное декарбоксилирование

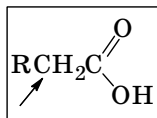
В ряде случаев пиролиз солей дикарбоновых кислот приводит к циклокетонизации — образованию циклических кетонов. Например, пиролитическое внутримолекулярное декарбоксилирование адипиновой кислоты приводит к образованию циклопентанона:



Аналогичным образом при пиролизе пимелиновой кислоты в присутствии солей бария или кальция образуется циклогексанон (*циклизация Ружички*):



12.6.4. Реакции с участием α -углеродного атома

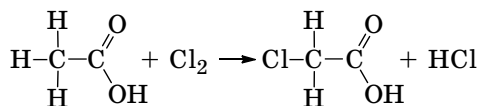


Реакции с участием α -углеродного атома — атома, соседнего с карбоксильной группой. К этому типу химических реакций относится, например, реакция Гелля — Фольгарда — Зелинского.

Галогенирование

Радикальное галогенирование кислот дихлором при облучении УФ-светом при 300–400°C идет неселективно и приводит к трудноразделяемой смеси изомеров.

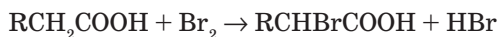
При действии галогенов при фотооблучении образуются галогензамещенные кислоты. Например хлорирование уксусной кислоты приводит к образованию хлоруксусной кислоты:



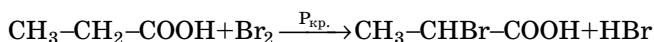
Реакция Гелля — Фольгарда — Зелинского

Региоселективное α -галогенирование достигается по методу Гелля — Фольгарда — Зелинского — кислоту обрабатывают дихлором или дибромом в присутствии красного фосфора или соответствующих хлорида или бромид фосфора (III).

Реакция бромирования в присутствии небольших количеств фосфора позволяет получить бромпроизводные карбоновых кислот с хорошим выходом:

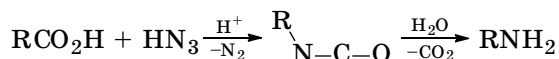


При этом происходит замещение на галоген атома водорода при соседнем с карбоксильной группой атоме углерода (α -атоме):

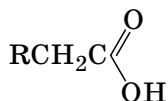


Реакция Шмидта

Взаимодействие карбоновых кислот с азотистоводородной кислотой сопровождается образованием аминов. При этом промежуточным продуктом является изоцианат:



12.6.5 Реакции углеводородного радикала

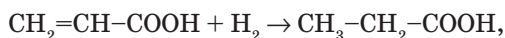


Ряд свойств карбоновых кислот обусловлен высокой реакционной способностью углеводородного радикала. В первую очередь это относится к непредельным карбоновым кислотам.

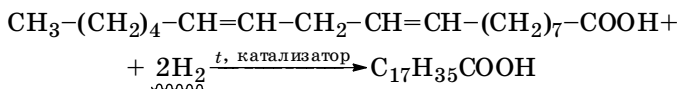
Непредельные карбоновые кислоты склонны к реакциям присоединения по кратной связи, характерным для алкенов.

Гидрирование

Каталитическое гидрирование непредельных карбоновых кислот приводит к предельным (насыщенным) кислотам. Так, при каталитическом гидрировании акриловой кислоты образуется пропановая кислота:

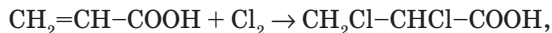


а линолевая кислота дает стеариновую кислоту:

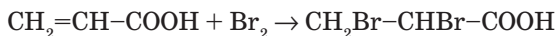


Галогенирование

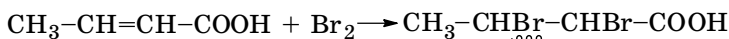
Присоединение молекулы галогена по кратной связи дает возможность получения дигалогенопроизводных. Например, хлорирование акриловой кислоты приводит к 2,3-дихлорпропановой кислоте:



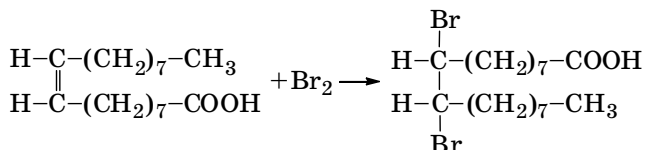
а обработка акриловой кислоты молекулярным бромом приводит к 2,3-дибромпропановой (α,β -дибромпропионовой) кислоте:



Кротоновая кислота дает при бромировании 2,3-дибромбутановую кислоту:



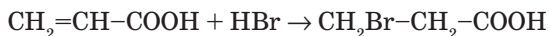
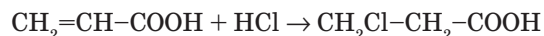
Реакция олеиновой кислоты с молекулярным бромом приводит к образованию 9,10-дибромстеариновой кислоты:



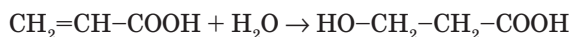
Гидрогалогенирование

Реакция присоединения галогеноводородов к непредельным карбоновым кислотам происходит против правила Марковникова. Это объясняется влиянием COOH -группы, уменьшающей электронную плотность в области двойной связи.

Сопряжение двойной связи с карбоксильной группой приводит к перераспределению электронной плотности таким образом, что присоединение несимметричных реагентов HX — галогеноводородов (HBr , HCl) и воды — идет против правила Марковникова:



Гидратация

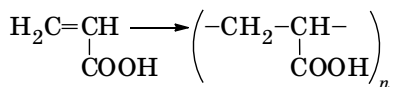


Аналогично рассмотренной выше реакции гидрогалогенирования гидратация происходит против правила Марковникова.

Полимеризация и поликонденсация

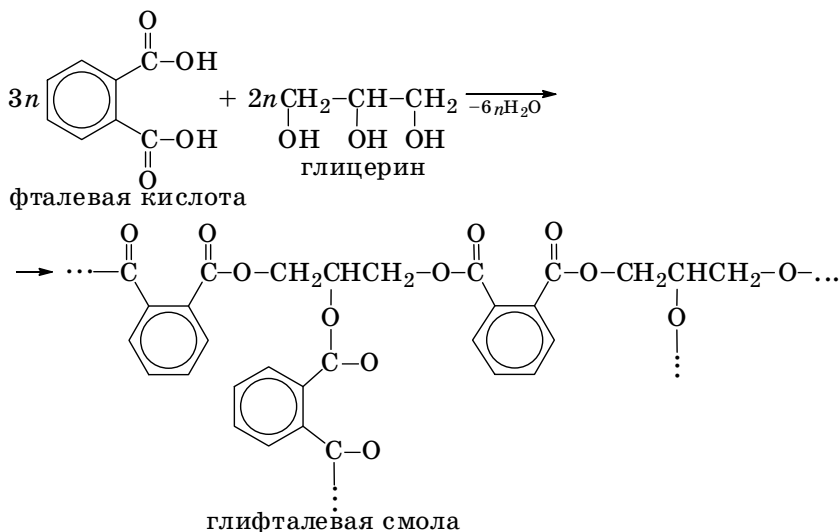
Непредельные карбоновые кислоты и их производные способны к реакциям полимеризации и поликонденсации.

Например, простейшая непредельная кислота — пропенная (акриловая) — при UV -облучении или в присутствии инициаторов полимеризации образует полимер — полиакриловую кислоту:

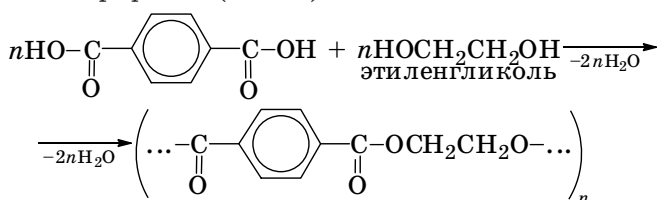


Производные акриловой кислоты — акрилонитрил и метакриловая кислота — сырье для получения ценных полимерных материалов — полиакрилонитрила и полиметилметакрилата.

Поликонденсация глицерина с фталевой кислотой дает глифтали — глифталевые смолы:



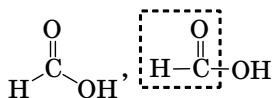
Продуктом конденсации терефталевой кислоты с диэтиленгликолем является полимер полиэтилентерефталат (лавсан):



12.6.6. Особые реакции

Реакции метановой кислоты

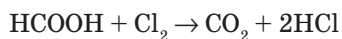
Метановая (муравьиная) кислота НСООН отличается рядом особенностей, поскольку в ее составе есть альдегидная группа:



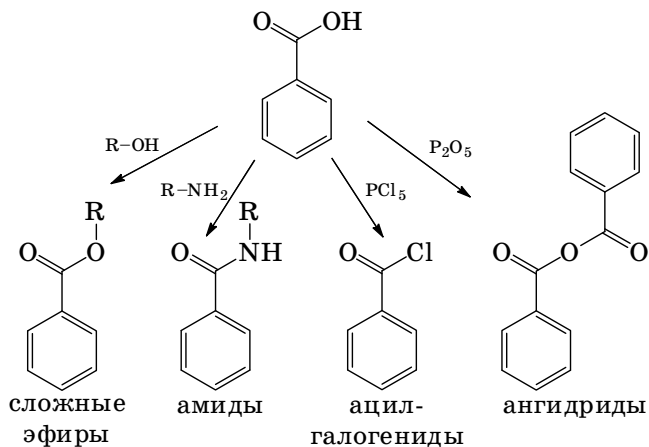
поэтому подобно альдегидам осаждает серебро из аммиачных растворов нитрата серебра — дает реакцию серебряного зеркала:



Кроме того, муравьиная кислота окисляется хлором:



Реакции ароматических кислот



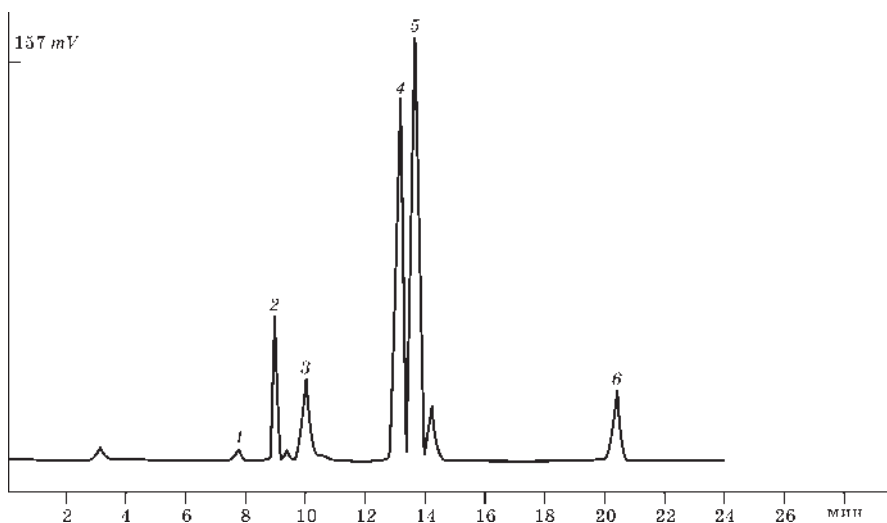
12.7. ПРИМЕНЕНИЕ

Карбоновые кислоты в виде триглицеридов входят в состав растительных и животных жиров, используемых в пищевой промышленности.

В кулинарии, кондитерской и хлебобулочной промышленности широко используются гидрогенизированные жиры, получаемые частичным или полным гидрированием жидких растительных масел, содержащих двойные $\text{C}=\text{C}$ -связи.

Узнайте больше [10]. Хроматографический анализ образца сливочного масла «Крестьянское» показывает, что в его состав входят:

1) линоленовая кислота;



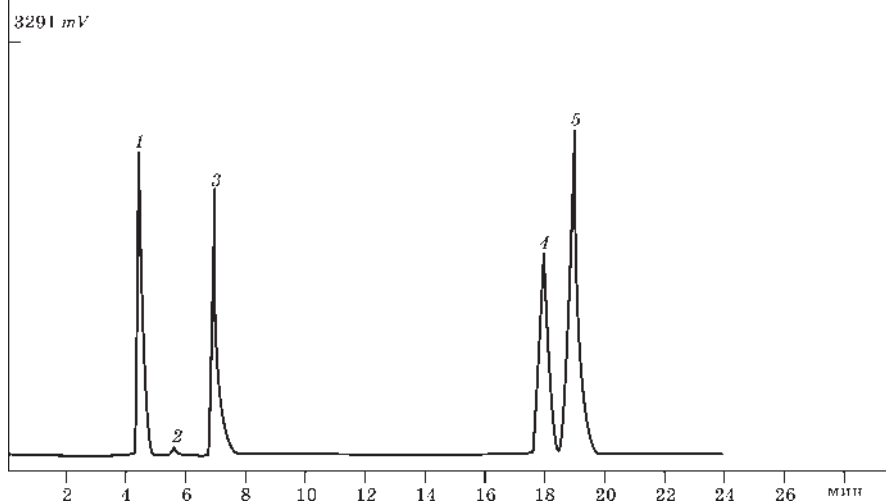
- 2) миристиновая кислота;
- 3) линолевая кислота;
- 4) пальмитиновая кислота;
- 5) олеиновая кислота;
- 6) стеариновая кислота.

Многие кислоты применяют в качестве пищевых добавок — усилителей вкуса и консервантов. Так, яблочная кислота служит пищевой добавкой (Е296) природного происхождения при изготовлении фруктовых вод и кондитерских изделий. Адипиновая кислота является пищевой добавкой Е355 и придает кисловатый вкус многим безалкогольным напиткам. Сорбиновую (*транс,транс*-гекса-2,4-диеновую) и бензойную кислоты добавляют к большинству безалкогольных напитков в качестве консервантов.

Узнайте больше [17]. По данным хроматографического анализа стандартная добавка к безалкогольным напиткам состоит из:

- 1) кофеина;
- 2) аспартама;
- 3) сахарина;
- 4) сорбиновой кислоты;
- 5) бензойной кислоты.

Кофеин оказывает сильное возбуждающее действие на центральную нервную систему, усиливает сердечную деятельность. Аспартам и сахарин играют роль подсластителей. Сорбиновая и бензойная кислоты выполняют функцию консервантов.



Бензойная кислота и ее соли обладают высокой бактерицидной и бактериостатической активностью, резко возрастающей с уменьшением pH среды. Благодаря этим свойствам, а также нетоксичности бензойную кислоту применяют как консервант в пищевой промышленности (добавка 0,1% кислоты к соусам, рассолам, фруктовым сокам, джемам, мясному фаршу и др.), антисептик в медицине (главным образом в дерматологии), парфюмерии и косметике. Бензойную кислоту используют в производстве фенола, капролактама, бензоилхлорида, как добавку к алкидным лакам, улучшающую блеск, адгезию, твердость и химическую стойкость покрытия.

Муравьиная кислота является сильным восстановителем и обладает сильным бактерицидным эффектом. На этих свойствах основано ее применение в медицине (используется в виде так называемого муравьиного спирта — 1,25% спиртового раствора), как консерванта (при силосировании зеленой массы и фруктовых соков) и для дезинфекции. Также применяется для обработки кожи и отделке текстиля и бумаги. Широко используются эфиры муравьиной кислоты — метилформиат, этилформиат и изоамилформиат.

Уксусная кислота используется в пищевой и химической промышленности (производство ацетилцеллюлозы, из которой получают ацетатное волокно, органическое стекло, киноплёнку; для синтеза красителей, медикаментов и сложных эфиров). В домашнем хозяйстве — как вкусовое и консервирующее вещество. В промышленности — растворитель лаков, коагулянт латекса, ацетилирующий агент.

Масляная кислота — для получения ароматизирующих добавок (эфиры метилбутират и изоамилбутират — ароматизаторы в пищевой промышленности), пластификаторов и флотореагентов, как экстрагент щелочно-земельных металлов.

Щавелевая кислота используется в металлургической промышленности (удаление окалины), в качестве протравы при крашении, для отбелики соломы, при приготовлении чернил, как реагент в аналитической органической химии.

Стеариновая $C_{17}H_{35}COOH$ и пальмитиновая кислота $C_{15}H_{31}COOH$ — в качестве поверхностно-активных веществ (натриевая соль), смазочных материалов в металлообработке, как компонент и эмульгатор кремов и масел. Их эфиры — антиоксиданты и стабилизаторы пищевых продуктов, компоненты клеящих паст и для обработки текстиля и кожи.

Олеиновая кислота $C_{17}H_{33}COOH$ — флотореагент при обогащении руд цветных металлов.

Сорбиновую (*транс*, *транс*-гекса-2,4-диеновую) кислоту C_5H_7COOH применяют как ингредиент высыхающих масел, в синтезе пластификаторов, смазочных масел и алкидных смол; ее используют также в качестве стандарта в реакциях гидрирования в аналитической химии.

Карбоновые кислоты — исходные соединения для получения промежуточных продуктов органического синтеза, в частности кетенов, галогенангидридов, виниловых эфиров, галогенкислот. Соли карбоновых кислот и щелочных металлов применяют как мыла, эмульгаторы, смазочные масла; соли тяжелых металлов — сиккативы, инсектициды и фунгициды, катализаторы. Эфиры кислот — пищевые добавки, растворители; моно- и диэфиры гликолей и полигликолей — пластификаторы, компоненты лаков и алкидных смол; эфиры целлюлозы — компоненты лаков и пластмассы. Амиды кислот — эмульгаторы и флотоагенты.

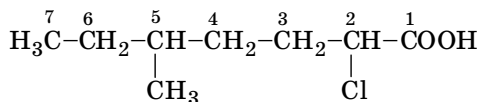
ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПИЧНЫХ ЗАДАНИЙ

1. Составьте структурную формулу 5-метил-2-хлоргептановой кислоты.

Расшифровываем информацию, содержащуюся в названии:

- гептан- — алкильный радикал, состоящий из семи атомов углерода;
- -овая кислота — первый атом углерода цепи входит в состав карбоксильной группы $COOH$;
- 2-хлор- — у второго атома углерода в цепи находится радикал Cl ;
- -5-метил- — у пятого атома углерода в цепи находится радикал CH_3 .

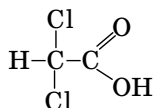
В итоге структурная формула имеет вид:



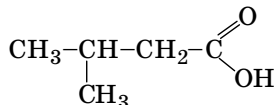
2. Составьте структурные формулы следующих кислот:

- дихлорэтановая кислота;
- 3-метилбутановая кислота;
- 2-хлорпропановая кислота;
- 3-метил-2-этилгексановая кислота;
- 4,4-диметилоктановая кислота.

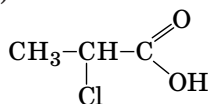
Дихлорэтановая кислота — это карбоновая кислота, состоящая из карбоксильной группы и метильной группы, в которой два атома водорода замещены на атомы хлора:



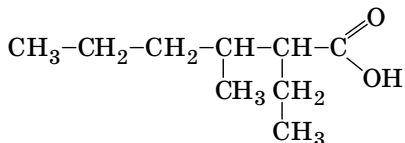
3-метилбутановая кислота: четыре атома углерода (бут-), связанные простыми одинарными связями (бутан), первый атом в цепи входит в состав карбоксильной группы (бутановая кислота), у третьего (нумерация от атома углерода карбоксильной группы) атома углерода метильный заместитель (3-метил-):



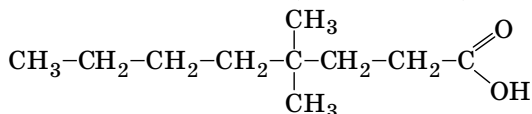
2-хлорпропановая кислота: три атома углерода (проп-), простые одинарные связи (пропан), первый атом углерода входит в состав карбоксильной группы (пропановая кислота), у второго (нумерация от атома углерода карбоксильной группы) атома углерода заместитель Cl (2-хлор-):



3-метил-2-этилгексановая кислота: шесть атомов углерода (гекс-), простые одинарные связи (гексан), первый атом углерода входит в состав карбоксильной группы (гексановая кислота), у второго (нумерация от атома углерода карбоксильной группы) атома углерода этильный заместитель (2-этил-), у третьего — заместитель метил (3-метил-):

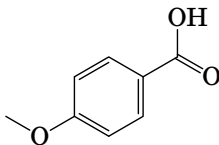


4,4-диметилоктановая кислота: восемь атомов углерода, связанных одинарными связями (октан), у четвертого (нумерация от атома углерода карбоксильной группы) атома два метильных заместителя (4,4-диметил-).

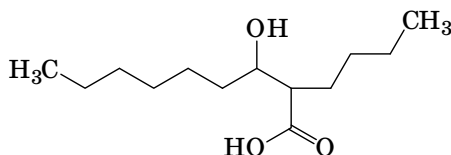


3. Составьте структурные формулы 4-метоксибензойной кислоты.

4-метоксибензойная кислота содержит метокси-группу $\text{CH}_3\text{O}-$ в бензольном кольце в 4-м положении к карбоксильной группе:

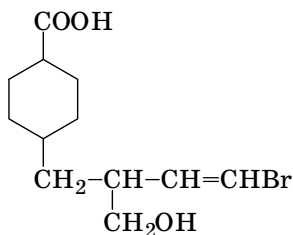


4. Дайте систематическое название карбоновой кислоте:

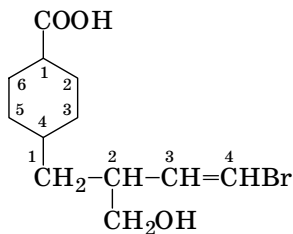


Находим самую длинную углеродную цепь, включающую атом углерода карбоксильной группы: это цепь из девяти атомов углерода. Следовательно, базовое название нонановая кислота. Если пронумеровать эту цепь, начиная с атома углерода карбоксильной группы, можно обнаружить, что у второго углеродного атома находится предельный неразветвленный радикал из четырех атомов углерода — *n*-бутил, а у третьего углеродного атома — гидроксильная группа OH . Таким образом, название карбоновой кислоты: 2-*n*-бутил-3-гидроксинонановая кислота.

5. Дайте систематическое название карбоновой кислоте:



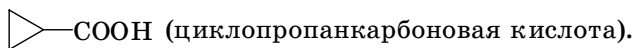
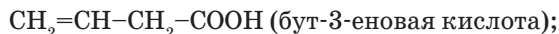
Пронумеруем атомы:



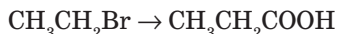
Основа названия: 1-циклогексанкарбоновая кислота (карбоксильная группа COOH связана с атомом углерода, входящим в состав насыщенного шестичленного цикла). В положение «4» циклогексанового фрагмента присоединен сложный заместитель (4-...ил), состоящий из четырехзвенной углеродной цепи (бут-), в которой имеется двойная связь у третьего атома углерода (бут-3-ен), у второго атома углерода заместитель CH_2OH (2-гидроксиметил), у четвертого — атом брома (4-бром-).

Итоговое название имеет вид: 4-(4-бром-2-гидроксиметилбут-3-енил)-1-циклогексанкарбоновая кислота.

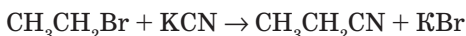
6. Напишите структурные формулы всех изомерных кислот состава $C_4H_6O_2$ и назовите их.



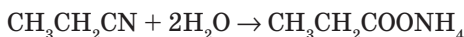
7. Как можно получить пропановую кислоту из бромэтана?



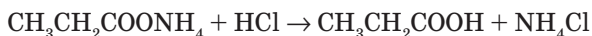
В молекуле пропановой кислоты содержатся три атома углерода, а в молекуле бромэтана — два. Дополнительный атом углерода можно ввести в состав молекулы, используя реакцию замещения с цианидом калия:



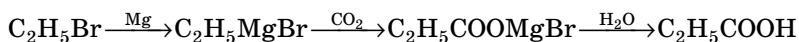
В этой реакции образуется нитрил пропановой кислоты (этилцианид), который гидролизуется при нагревании с образованием пропаната аммония:



Подкисление раствора пропаната аммония дает пропановую кислоту:

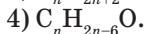
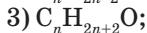
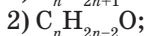
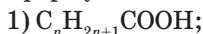


Другой способ решения этой задачи связан с использованием магниорганических соединений и может быть проиллюстрирован схемой:

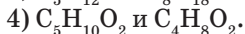
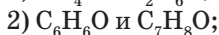


ПРОВЕРЬТЕ РЕЗУЛЬТАТИВНОСТЬ СВОЕЙ РАБОТЫ*

1. Гомологический ряд насыщенных монокарбоновых кислот отображается общей формулой:



2. Представителями гомологического ряда насыщенных монокарбоновых кислот являются:



3. Какая функциональная группа называется карбоксильной?



* Правильные ответы см. в Приложении 1.

- 2) $>\text{C}=\text{O}$;
- 3) $-\text{COOH}$;
- 4) $>\text{CHOH}$.

4. В состоянии какой гибридизации находится атом углерода карбоксильной группы?

- 1) sp^3 -;
- 2) sp^2 -;
- 3) sp -;
- 4) sp^2d^2 -.

5. Атомы углерода, находящиеся в sp^2 -гибридном состоянии, входят в состав:

- 1) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$;
- 2) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOCH}_2\text{CH}_3$;
- 3) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$;
- 4) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$.

6. Минимальное число атомов углерода в молекуле монокарбоновой кислоты равно:

- 1) одному;
- 2) двум;
- 3) трем;
- 4) четырем.

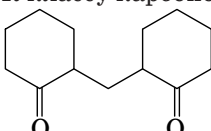
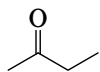
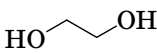
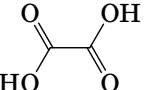
7. К классу карбоновых кислот относится:

- 1) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$;
- 2) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$;
- 3) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$;
- 4) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHC}(\text{O})\text{CH}_3$.

8. К классу предельных карбоновых кислот не относится:

- 1) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COOH}$;
- 2) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOH}$;
- 3) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$;
- 4) HCOOH .

9. К классу карбоновых кислот относится:

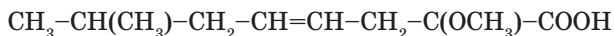
- 1) 
- 2) 
- 3) 
- 4) 

10. Название соединения



- 1) 2-метил-3-гидроксидекановая кислота;
- 2) 9-метил-8-гидроксидекановая кислота;
- 3) 3-гидрокси-2-метилдекановая кислота;
- 4) 8-гидрокси-9-метилдекановая кислота.

11. Название соединения



- 1) 7-метокси-2-метилокт-4-еновая кислота;
- 2) 7-метил-2-метокси-окт-4-еновая кислота;
- 3) 2-метокси-7-метилокт-4-еновая кислота;
- 4) 2-метил-7-метокси-окт-4-еновая кислота.

12. Название соединения



- 1) дека-2,3,4,6,8-пентаеновая кислота;
- 2) 3-гепта-2,3,4,6-тетраенпропеновая кислота;
- 3) дека-2,4,6,7,8-пентаеновая кислота;
- 4) 3-гепта-1,3,4,5-тетраенпропеновая кислота.

13. Названию 4,4-диметилгексановая кислота отвечает структурная формула:

- 1) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2\text{CHO}$;
- 2) $\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{COOCH}_3$;
- 3) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$;
- 4) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{COOH}$.

14. Какое количество изомерных карбоновых кислот соответствует брутто-формуле $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$?

- 1) два;
- 2) три;
- 3) четыре;
- 4) пять.

15. Изомерами гексановой кислоты являются*:

- 1) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$;
- 2) $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CHO}$;
- 3) $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COOH}$;
- 4) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$.

16. При окислении пропаналя образуется:

- 1) пропанол;
- 2) пропилацетат;
- 3) пропановая кислота;
- 4) метилэтиловый эфир.

* Несколько правильных ответов.

17. Этилацетат можно получить реакцией:

- 1) метанол + метановая кислота;
- 2) этанол + метановая кислота;
- 3) метанол + этановая кислота;
- 4) этанол + этановая кислота.

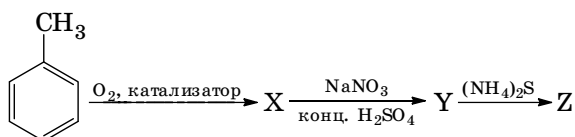
18. В реакции этановой кислоты с пропан-1-олом образуется:

- 1) метилпропаноат;
- 2) пропилметаноат;
- 3) этилпропаноат;
- 4) пропилэтаноат.

19. В реакции бензойной кислоты с дихлором в присутствии с AlCl_3 преимущественно образуется:

- 1) 2,4-дихлорбензойная кислота;
- 2) 2,4,6-трихлорбензойная кислота;
- 3) 3-хлорбензойная кислота;
- 4) 4-хлорбензойная кислота.

20. В цепи превращений



вещество Z называется:

- 1) 3-нитробензойная кислота;
- 2) 4-аминобензойная кислота;
- 3) 3-аминобензойная кислота;
- 4) бензойная кислота.

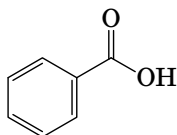
21. В цепи превращений



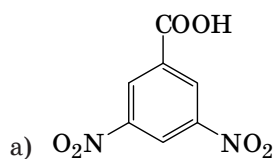
вещество X является:

- 1) этаналем;
- 2) этилацетатом;
- 3) диэтиловым эфиром;
- 4) этановой кислотой.

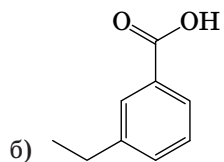
22. Укажите соответствие между реагентами и продуктами их реакции с бензойной кислотой



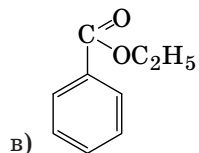
1) PCl_5 ;



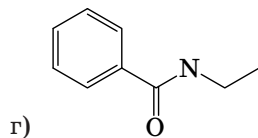
2) HNO_3 ;



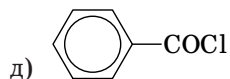
3) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$;



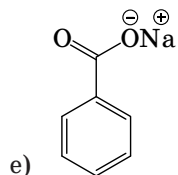
4) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$;



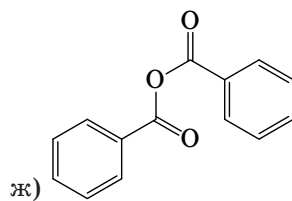
5) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$;



6) $\text{C}_6\text{H}_5\text{C(O)Cl}$;



7) NaOH .



АМИНЫ

Краткие теоретические положения. *Амины* — производные аммиака, в молекуле которого один, два или три атома водорода замещены на углеводородный радикал.

Функциональная группа NR_2 ($R=H$ или углеводородный радикал).

Названия аминов образуются из названия углеводородного радикала (или углеводорода) + суффикса *-амин*.

Простейший представитель класса — метиламин (метанамин, аминометан) CH_3-NH_2 .

Характер химических связей азота с углеродом или водородом — полярные ковалентные.

Атом азота — в состоянии sp^3 -гибридизации, «фантом»-лиганд — неподеленная электронная пара.

Благодаря наличию *неподеленной электронной пары* на атоме азота амины проявляют:

- 1) способность к образованию донорно-акцепторных связей;
- 2) основные свойства по Льюису;
- 3) высокую нуклеофильность.

Молекулы первичных и вторичных аминов ассоциированы за счет водородных связей $N-H...N$.

Изомерия аминов: изомерия углеводородного радикала, изомерия положения аминогруппы, изомерия между первичными, вторичными и третичными аминами, оптическая изомерия.

Амины — органические соединения — производные аммиака, в молекуле которого один, два или три атома водорода замещены на углеводородный радикал. Группа NH_2 называется *аминогруппой*.

Классификацию аминов можно проводить по разным основаниям:

- по числу замещенных на углеводородный радикал атомов водорода в молекуле аммиака;
- по природе углеводородных радикалов;
- по числу аминогрупп.

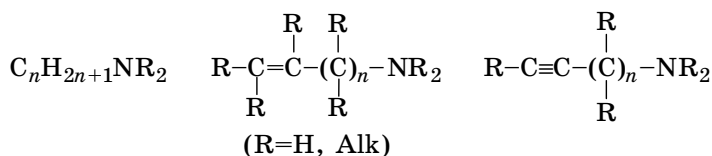
Если в молекуле аммиака замещен только один атом водорода, амин называют *первичным* (например, CH_3NH_2), если замещены два атома водорода из трех — *вторичным* (например, $(CH_3)_2NH$), если замещены все три атома водорода — *третичным* (например, $(CH_3)_3N$):



Четвертичная аммониевая соль, $[\text{R}_4\text{N}]^+\text{X}^-$ (например, хлорид тетраметиламмония $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+\text{Cl}^-$), является органическим аналогом солей аммония (для данного примера хлорида аммония NH_4Cl).

Классификация аминов по природе углеводородных радикалов подразумевает их деление на алифатические ($\text{R}^1=\text{R}^2=\text{R}^3=\text{алкил}$, алкенил или алкинил), ароматические ($\text{R}^1=\text{R}^2=\text{R}^3=\text{арил}$) и жирно-ароматические (смешанные по природе радикалы: ароматические и алифатические радикалы) амины.

Алифатические амины могут содержать алкильные, алкенильные или алкинильные радикалы:

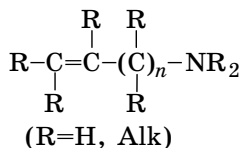


Алкиламины имеют общую формулу $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NR}_2$, где $\text{R}-\text{H}$ или алкил.

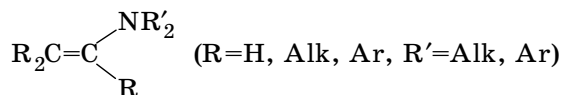
Первичные алкиламины (аминоалканы) образуют гомологический ряд с общей формулой $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_2$:

CH_3-NH_2	Аминометан
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	Аминоэтан
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	1-аминопропан
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	1-амино- <i>n</i> -бутан
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	1-амино- <i>n</i> -пентан
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	1-амино- <i>n</i> -гексан и т. д.

В алкениламинах кратная связь может быть удалена от атома азота:

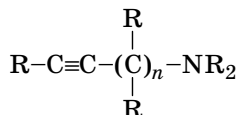


или непосредственно связана с ним:

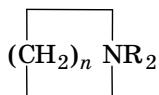


Амины последнего типа называются енаминами (виниламинами).

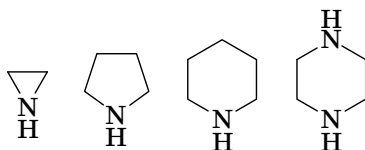
Алкиниламины имеют общую формулу:



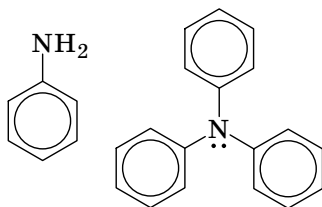
Циклические амины, содержащие атом азота в цикле



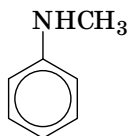
относят к гетероциклическим соединениям, например:



Ароматические амины ArNR_2 содержат в своей структуре бензольные ядра, например:



Жирно-ароматические амины содержат одновременно и алкильные, и ароматические углеводородные радикалы, например:



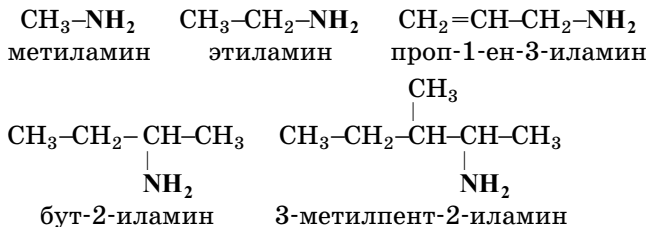
По числу аминогрупп в молекуле амины подразделяют на *моноамины*, *диамины*, *триамины* и т.д. Например, соединение $\text{NH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--NH}_2$ относится к диаминам (две аминогруппы).

13.1. НОМЕНКЛАТУРА

Для аминов существует несколько номенклатур, которые используются в научной литературе на равных правах.

Принципиальным подходом к построению названий аминов является их рассмотрение как производных аммиака или как аминозамещенных углеводов.

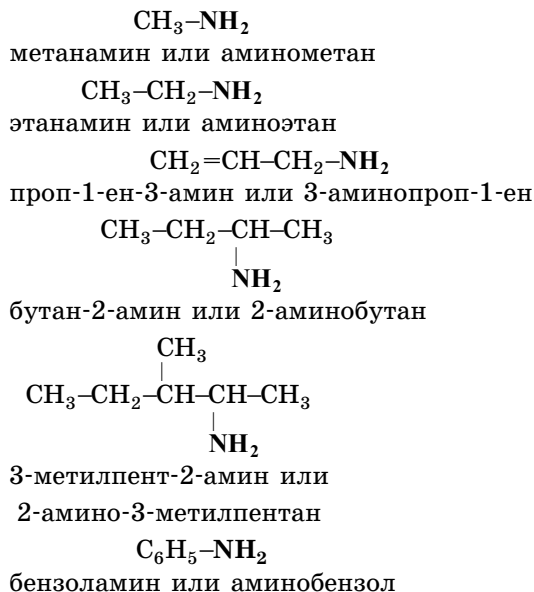
В первом варианте (радикально-функциональном) сначала называют углеводородный радикал, затем добавляют суффикс *-амин*. Например, для первичных аминов:



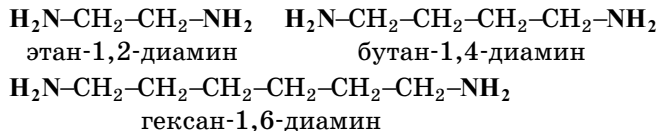
Для вторичных и третичных аминов углеводородные радикалы, связанные с атомом азота, перечисляют в алфавитном порядке, например $\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ — метил-*n*-пропиламин, $\text{CH}_3\text{NH(C}_6\text{H}_5)_2$ — метилдифениламин.

Во втором варианте необходимо дать название самой длинной углеродной цепи, непосредственно связанной с атомом азота, и прибавить к нему суффикс *-амин* или

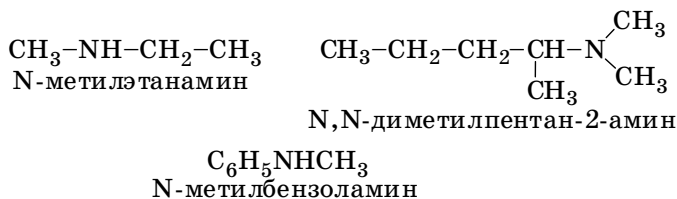
префикс *амино-* с указанием номера атома углерода. Например, для первичных аминов:



Названия диаминов образуют от названий родоначальной структуры с добавлением суффикса *-диамин*, например:

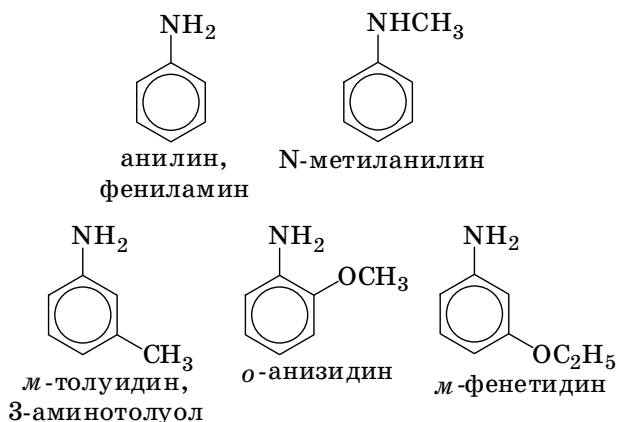


Вторичные и третичные амины рассматриваются как N-замещенные производные первичных аминов. При этом буква N в названии является указателем того, что углеводородный радикал связан с атомом азота, например:



Узнайте больше. Согласно последним рекомендациям IUPAC, родоначальника аминов — аммиак необходимо называть азан. Отсюда название амина строится путем добавления названия замещающей группы к этому базовому названию. Например, *n*-пропиламин $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—NH}_2$ в этой системе будет называться *n*-пропилазан и т. п.

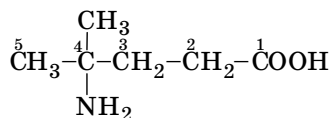
Для некоторых аминов (в первую очередь ароматических) используются тривиальные названия, например:



В случае полифункциональных соединений следует сравнивать приоритеты (старшинство) функциональных групп (см. Приложение 2). При наличии в молекуле функциональной группы более высокого старшинства аминогруппа указывается в названии в виде префикса *-амино-*.

Так, $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ следует назвать 2-аминоэтанолом (но не 2-оксиэтанамином), так как OH-группа имеет преимущество перед NH_2 -группой. Напротив, название 2-хлорэтанамина для $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ оказывается предпочтительным перед 2-аминоэтилхлоридом, так как аминогруппа старше, чем галогенидная.

По тем же соображениям соединение

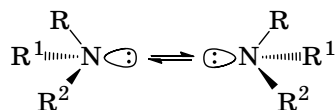


должно быть названо 4-амино-4-метилпентановой кислотой.

13.2. ИЗОМЕРИЯ

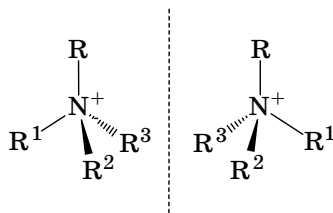
Изомерия аминов связана с изомерией углеводородного радикала, изомерией положения аминогруппы и изомерией между первичными, вторичными и третичными аминами.

Для аминов с тремя разными заместителями возможна оптическая изомерия с асимметрическим центром на атоме азота (четвертую вершину воображаемого тетраэдра занимает неподеленная электронная пара). Молекулы третичных аминов с разными углеводородными радикалами не имеют плоскости симметрии, поэтому должны быть хиральными:



Однако быстро происходящая пирамидальная инверсия приводит к рацемизации, поэтому энантиомеры невозможно выделить или зафиксировать.

Напротив, четвертичные аммониевые соли с разными заместителями существуют в виде пары стабильных энантиомеров:



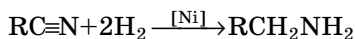
поскольку для их превращения друг в друга требуется разрыв химической связи.

13.3. ПОЛУЧЕНИЕ

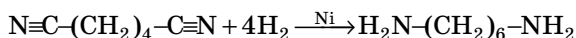
В аминах атом азота находится в низшей степени окисления, поэтому многие способы их получения основаны на процессах восстановления азотсодержащих соединений других классов (нитропроизводных углеводов, амидов, нитрилов и др.).

13.3.1. Восстановление азотсодержащих органических соединений

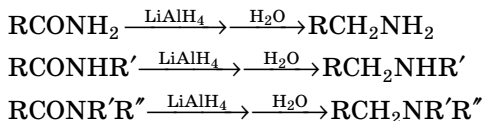
Восстановление нитрилов каталитическим гидрированием приводит к первичным аминам:



Этим методом получают первичные амины в промышленных масштабах. В частности, синтез гексаметилендиамина, применяемого в производстве полиамидного волокна нейлона, проводят, гидрируя динитрил адипиновой кислоты над никелевым катализатором:



Первичные, вторичные и третичные амины могут быть получены восстановлением амидов карбоновых кислот алюмогидридом лития:

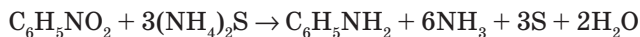


Алифатические и ароматические нитросоединения восстанавливаются с образованием первичных аминов. В качестве реагентов может быть использован молекулярный водород в присутствии катализаторов, цинк в соляной кислоте и другие восстановители.

Так, гидрирование нитроэтана позволяет получить этиламин:

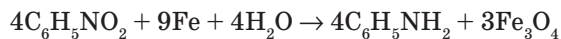


Ароматический амин — анилин — образуется при действии сульфида аммония на нитробензол:



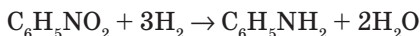
Эту реакцию впервые осуществил Н. Н. Зинин в 1842 г.

В промышленности анилин получают нагреванием нитробензола с водяным паром в присутствии железа:



В лаборатории анилин можно получить восстановлением нитробензола диводородом «в момент выделения» (*in statu nascendi*), который получают реакцией цинка со щелочью или железа с соляной кислотой. В последнем случае образуется хлорид анилина.

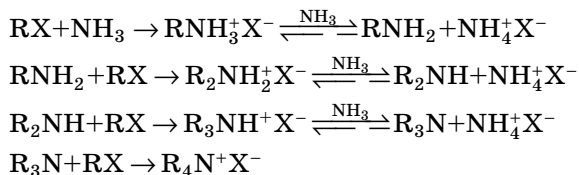
Восстановление нитробензола диводородом в присутствии катализатора и при высокой температуре происходит по схеме:



Также возможно получение аминов путем восстановления других азотсодержащих органических соединений — оксимов и амидов.

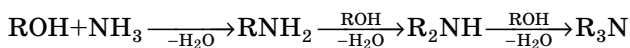
13.3.2. Алкилирование аммиака

Аммиак взаимодействуют с алкилгалогенидами RX и другими алкилирующими реагентами (алкилсульфатами, диалкилсульфатами) с образованием на первой стадии соли алкиламмония, которая в равновесной реакции с избытком аммиака дает алкиламин (*реакция Гофмана*). Алкиламин далее вступает в реакцию с алкилгалогенидом с образованием продукта диалкилирования и т. д. Таким образом последовательно образуются триалкиламин и соль тетраалкиламмония:



Реакция используется в основном для синтеза третичных аминов и тетраалкил-аммониевых солей, так как первичные и вторичные амины, будучи более сильными нуклеофилами, чем аммиак, реагируют далее, сами предпочтительно атакуя субстрат. Приемлемые выходы первичных аминов получают при использовании большого избытка аммиака, а вторичных аминов — при большом избытке первичного амина.

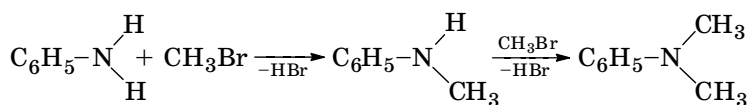
Спирты алкилируют аммиак и амины в присутствии катализаторов (Al_2O_3 , SiO_2) при 300–500°C. В этом случае также образуется смесь продуктов моно-, ди- и три-алкилирования:



Этот метод применяют в промышленности для получения низших алифатических аминов.

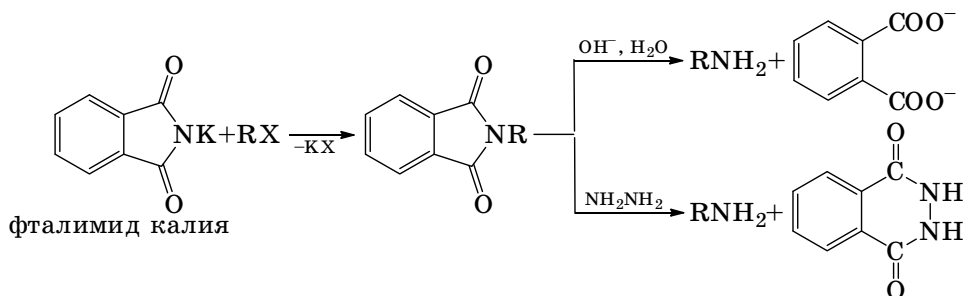
13.3.3. Алкилирование первичных аминов

Действием алкилгалогенидов на первичные алифатические и ароматические амины получают вторичные и третичные амины, в том числе смешанные, например реакцией метилбромидом с анилином можно получить N-метиланилин и N,N-диметиланилин:



13.3.4. Синтез Габриэля

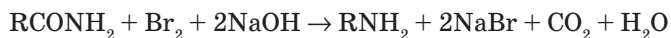
Метод получения чистых первичных аминов (без примеси вторичных и третичных) основан на реакции алкилирования фталимида калия алкилгалогенидами с последующим щелочным гидролизом или гидразинолизом N-алкилфталимида:



Реакция отличается очень высоким выходом продуктов.

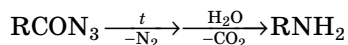
13.3.5. Перегруппировка Гофмана

Перегруппировка Гофмана происходит при действии щелочного раствора диброма на амиды карбоновых кислот и приводит к образованию первичных аминов:



13.3.6. Перегруппировка Курциуса

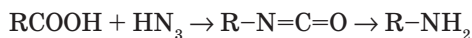
Первичные амины могут быть получены термической перегруппировкой ацилазидов в изоцианаты (перегруппировка Курциуса) с последующим их гидролизом:



Следует отметить, что в продукте данной реакции на один атом углерода меньше, чем в исходном соединении.

13.3.7. Реакция Шмидта

При действии азотистоводородной кислоты на карбоновые кислоты в присутствии концентрированной серной кислоты образуются алкилизотиоцианаты, гидролиз которых приводит к первичным аминам:

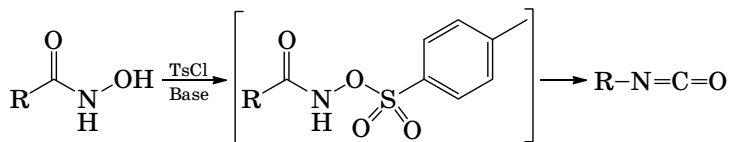


13.3.8. Перегруппировка Лоссена

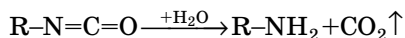
Реакция заключается в термической дегидратации гидроксамовых кислот или их ацильных производных. В качестве дегидратирующих агентов обычно используют P_2O_5 , SOCl_2 , $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$, уксусный ангидрид, тозилхлорид, полифосфорную

кислоту и др. В случае ацильных производных реакцию проводят в присутствии оснований.

В случае тозилхлорида реакция происходит согласно схеме:



Далее первоначально образующиеся в ходе реакции изоцианаты гидролизуются до первичных аминов:



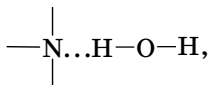
13.4. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Простейшие амины — газы с запахом аммиака, более сложные — жидкости с характерным резким запахом рыбы, высшие — твердые нерастворимые в воде вещества.

Свойства аминов весьма существенно зависят от возможности образования и прочности межмолекулярных водородных связей. Прочность водородных связей $\text{N}-\text{H} \dots \text{N}$ в среднем ниже, чем $\text{F}-\text{H} \dots \text{F}$ и $\text{O}-\text{H} \dots \text{O}$, так как электроотрицательность азота ниже, чем фтора или кислорода. Тем не менее молекулы первичных и вторичных аминов в значительной степени ассоциированы за счет водородных связей $\text{N}-\text{H} \dots \text{N}$. В третичных аминах связи $\text{N}-\text{H}$ отсутствуют, межмолекулярные водородные связи образовываться не могут, ассоциации не происходит. Этим объясняется тот факт, что температуры кипения и плавления третичных аминов ниже, чем первичных и вторичных с близкой молекулярной массой.

Ассоциация молекул приводит к понижению летучести первичных и вторичных аминов по сравнению с соответствующими углеводородами. Температуры кипения аминов меньше, чем у соответствующих спиртов.

Низшие амины — жидкости, хорошо растворимые в воде. По растворимости они превосходят спирты с близкой молекулярной массой. Это объясняется образованием между амином и водой водородных связей типа



прочность которых сравнительно велика.

13.5. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Молекулы аммиака и аминов имеют пирамидальное строение. Валентные углы $\text{H}-\text{N}-\text{H}$ в молекуле аммиака составляют приблизительно $107,3^\circ$. Валентные углы $\text{H}-\text{N}-\text{H}$ и $\text{H}-\text{N}-\text{C}$ в метиламине составляют $105,9^\circ$ и $112,9^\circ$ соответственно. В триметиламине валентный угол $\text{C}-\text{N}-\text{C}$ равен 108° .

Это ближе к тетраэдрическому, нежели к прямому углу 90° , который можно предположить для перекрывания взаимно перпендикулярных p -орбиталей. Считается, что атом азота находится в состоянии sp^3 -гибридизации, а четвертым лигандом является неподеленная пара электронов (так называемый фантом-лиганд).

Амины, являясь производными аммиака, имеют сходное с ним строение и проявляют подобные ему свойства. Поскольку атом азота в аминах обладает неподеленной электронной парой, для них характерно образование донорно-акцепторных связей. В качестве акцептора электронов может выступать, например, протон H^+ , образуя ион R_3NH^+ .

Вследствие наличия неподеленной пары электронов на атоме азота все амины являются типичными основаниями Льюиса, причем более сильными, чем аммиак. Основность вторичных аминов выше, чем первичных. Причиной является электронодонорный эффект (+I-эффект) алкильных групп. Ариламины менее основны, чем алкиламины, поскольку электронная плотность неподеленной пары атома азота смещается в сторону бензольного кольца, вступая в сопряжение с его π -электронами (рис. 13.1).

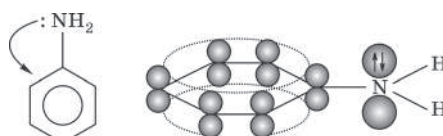


Рис. 13.1

Эффект сопряжения в ариламины

Неподеленная электронная пара атома азота в аминах определяет свойства этого класса соединений как нуклеофильных агентов (рис. 13.2). Амины играют роль активных нуклеофилов по отношению к самым разнообразным электрофильным центрам: sp^3 - и sp^2 -гибридным атомам углерода, атому серы сульфонилгалогенидов, азоту в нитрозилхлориде или оксиде азота (III) и другим электрофильным центрам.

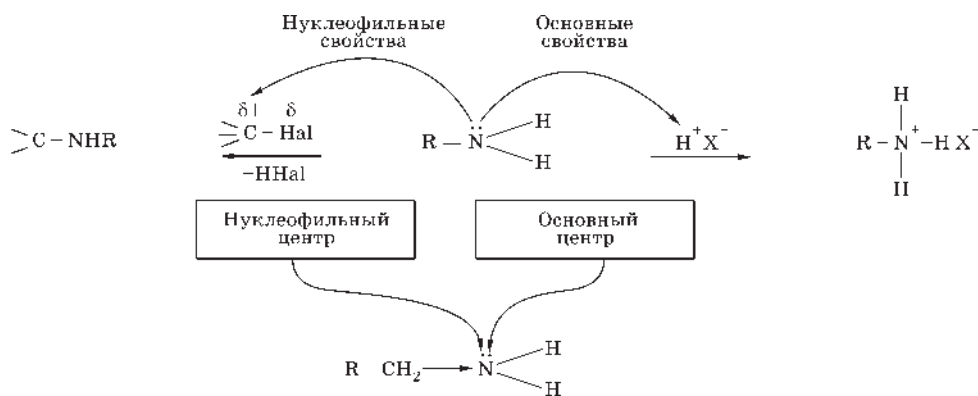
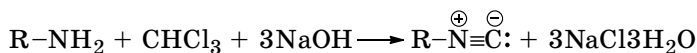


Рис. 13.2

Нуклеофильные и основные свойства аминов

Следует также отметить тот факт, что атом азота в аминогруппе имеет низкую степень окисления. Поэтому амины легко окисляются с участием связей $C-N$ и $N-H$.

Качественной реакцией на первичные амины является реакция с хлороформом и щелочью, которая приводит к образованию изонитрила (изоцианата), обладающего характерным (крайне неприятным!) запахом:

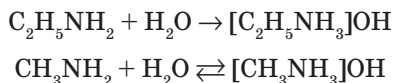


Узнайте больше. Амины являются самыми сильными основаниями среди органических соединений. Их основные свойства проявляются прежде всего в легкости образования солей с сильными кислотами. Использовать на практике, например

в медицине, кристаллические соли гораздо удобнее, чем жидкие препараты. Поэтому многие лекарственные формы аминов представляют собой, как правило, соли хлороводородной (гидрохлориды) или винной (тарtratoы) кислот.

13.5.1. Взаимодействие с водой

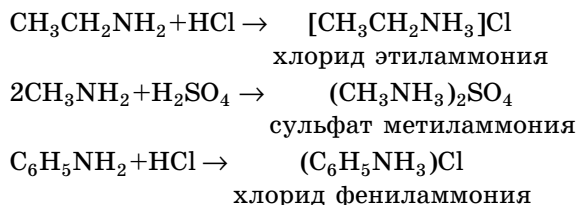
Взаимодействие алифатических аминов с водой приводит к образованию гидроксидов алкиламмония, неорганическим аналогом которых является гидроксид аммония:



Поэтому водные растворы алифатических аминов имеют щелочную реакцию.

13.5.2. Взаимодействие с кислотами

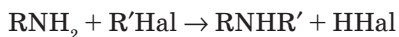
С кислотами амины образуют алкиламмониевые соли, которые, как правило, хорошо растворимы в воде, например:



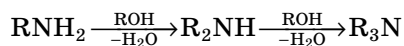
13.5.3. Алкилирование

Алкилирование аминов проводят реакцией с алкилгалогенидами RX и другими алкилирующими реагентами (алкилсульфатами, диалкилсульфатами), а также со спиртами.

Реакция алкилгалогенидов с аминами является процессом бимолекулярного нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода, при этом амин играет роль нуклеофильного агента:



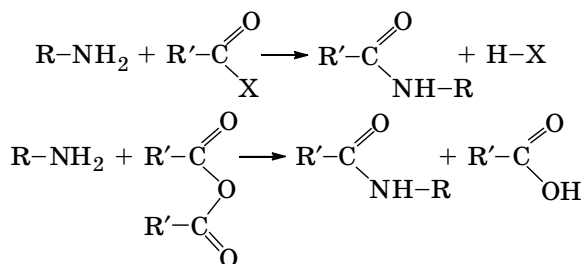
Алкилирование аминов спиртами позволяет получать вторичные и третичные алифатические амины из первичных:



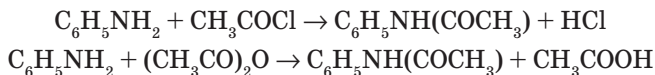
Реакция происходит в присутствии катализаторов (Al_2O_3 , SiO_2) при высоких температурах (300–500°C). Как правило, образуется смесь продуктов моно-, ди- и триалкилирования.

13.5.4. Ацилирование

Нагревание первичных и вторичных аминов с карбоновыми кислотами или их производными (ангидридами, хлорангидридами или сложными эфирами) приводит к образованию N-замещенных амидов:

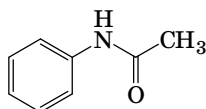


Например:



Реакция с ангидридами протекает в мягких условиях. Еще легче реагируют хлорангидриды, реакция проводится в присутствии основания, в целях связывания образующегося хлороводорода.

Узнайте больше. *Ацетанилид* — первое лекарственное вещество, полученное синтетическим путем (1886):

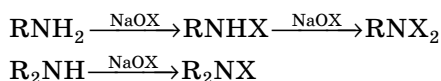


Ацетанилид (антифебрин) является основой сульфамидных препаратов, обладает противолихорадочным, жаропонижающим и болеутоляющим действием. Его получают при продолжительном кипячении смеси анилина с концентрированной уксусной кислотой.

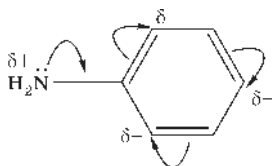
Если в качестве исходных соединений взять диамин и дикарбоновую кислоту, то они взаимодействуют по такой же схеме, но поскольку каждое соединение содержит две реагирующие группы, то образуется полиамид.

13.5.5. Галогенирование

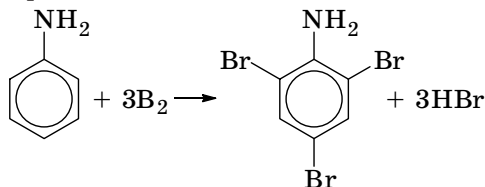
Первичные и вторичные амины реагируют с гипогалогенитами натрия (также применяется трет-бутилгипохлорит) с образованием N-галогенаминов:



Ароматические амины реагируют с галогенами по механизму электрофильного замещения в бензольном ядре. Аминогруппа является сильным активирующим заместителем и ориентантом I рода. При этом образуются преимущественно *орто*- и *пара*-производные:



Так, реакция анилина с бромной водой при комнатной температуре приводит к образованию 2,4,6-триброманилина:



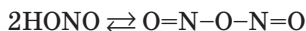
Эту реакцию невозможно остановить на стадии образования моно- или дибропроизводных вследствие очень высокой активирующей способности аминогруппы. Поэтому замещение в ароматических аминах происходит во всех свободных *o*- и *p*-положениях.

В случае алифатических аминов, как правило, образуются *N*-галогенамины.

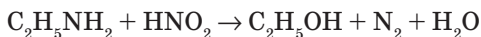
13.5.6. Нитрозирование

Нитрозирование — это введение нитрозогруппы ($-\text{NO}$) в молекулы органических соединений. Нитрозирование может проходить по электрофильному и радикальному механизмам; активные частицы в этих реакциях соответственно катион нитрозония NO^+ и радикал NO^\bullet . Основным электрофильным нитрозирующим агентом является азотистая кислота HNO_2 , которую получают непосредственно перед использованием действием хлороводородной кислоты на нитрит натрия при 0°C .

Активным агентом азотистой кислоты является азотистый ангидрид, образующийся по схеме:

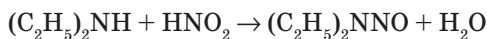


Реакция с азотистой кислотой позволяет экспериментальным путем распознать первичные и вторичные амины. Первичные амины образуют первичные спирты:



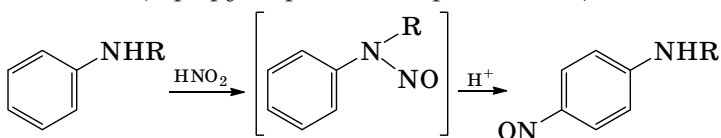
Выделение газообразного продукта — диазота — служит доказательством того, что исходный амин является первичным.

Реакция вторичных аминов с азотистой кислотой сопровождается образованием труднорастворимых нитрозаминов ($\text{R}_2\text{N}-\text{N}=\text{O}$) характерного желтого цвета, обладающих весьма специфическим запахом, например:



Третичные амины реагируют с азотистой кислотой без газовой выделения, образуя продукты сложного строения.

Взаимодействие первичных ароматических аминов с азотистой кислотой в мягких условиях приводит к образованию довольно стабильных солей арендиазония (реакция диазотирования). Вторичные амины ароматического ряда при нитрозировании ведут себя аналогично алифатическим аминам: образуют *N*-нитрозопроизводные, которые в кислой среде довольно легко перегруппировываются в *p*-нитрозопроизводные (*перегруппировка Фишера — Хенна*):



Третичные ароматические амины (диалкиланилины) при взаимодействии с азотистой кислотой образуют исключительно *n*-нитрозопроизводные без примеси *o*-изомера.

13.5.7. Реакция с сульфонилхлоридами

Продуктами реакции сульфонилхлоридов RSO_2Cl с аминами являются сульфамиды. Реакция с бензолсульфонилхлоридом $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl}$ представляет аналитический интерес, так как позволяет различать первичные, вторичные и третичные амины (*тест Гинсберга*).

Узнайте больше. Тест на первичные, вторичные и третичные амины был предложен Гинсбергом в 1890 г.

Методика проведения теста в лаборатории такова. Смесь исследуемого амина и бензолсульфохлорида (его можно заменить *n*-толуолсульфохлоридом) встряхивают с избытком холодного водного раствора гидроксида натрия. Через 10–15 мин смесь подкисляют до ярко выраженной кислой реакции.

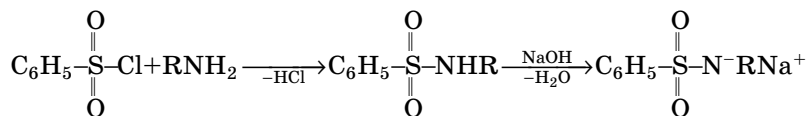
Полученные результаты могут быть интерпретированы следующим образом.

Если первоначально образуется прозрачный раствор, а затем при подкислении выпадает осадок, испытуемый амин является первичным (в осадок выпадает нерастворимый в воде N-замещенный сульфамид).

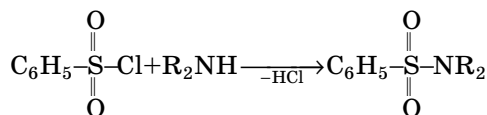
Если осадок выпадает уже на первой стадии — после добавления бензолсульфохлорида, а подкисление реакционной смеси не вызывает никаких внешних изменений, амин является вторичным.

Наконец, нерастворимый в воде третичный амин не претерпевает изменений при обработке водным раствором щелочи, а при подкислении реакционной смеси он растворяется вследствие образования растворимой в воде соли.

Сульфамиды, образующиеся из первичных аминов, имеют «кислый» атом водорода, поэтому со щелочами образуют растворимые в воде соли:



Сульфамиды, полученные из вторичных аминов, такого «кислого» водорода не содержат, поэтому в щелочах не растворяются:



Третичные амины с бензолсульфонилхлоридом не взаимодействуют.

Узнайте больше. Сильный антистрептококковый эффект амида сульфаниловой кислоты $n\text{-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}_2$ был открыт совершенно случайно в 1935 г., когда сотрудник крупной фирмы, производящей азокрасители, отчаявшись вылечить свою тяжелобольную дочь, дал ей дозу прontosила — одного из красителей, выпускаемых его фирмой. Чудесное исцеление больной девочки положило начало широкомасштабным исследованиям соединений этого типа. Было установлено, что в организме человека прontosил, получивший название красный стрептоцид, расщепляется

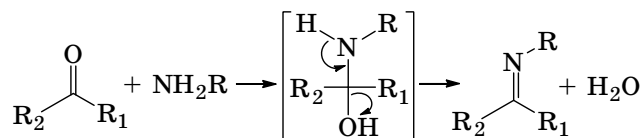
ферментами до *p*-аминобензолсульфида, который и является истинным антибактериальным агентом, активно действующим против стрептококков, пневмококков и гонококков. Соответствующий лекарственный препарат на основе амида сульфаниловой кислоты получил название белый стрептоцид.

Это открытие вызвало лавинообразный поток исследований активности различных *para*-аминобензолсульфаниламидов, различающихся природой заместителя X в $p\text{-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NHX}$. Из примерно десяти тысяч таких производных, полученных синтетическим путем, в медицинскую практику вошло менее тридцати. Среди них хорошо знакомые по своим торговым названиям лекарственные препараты сульфидин, норсульфазол, сульфадимезин, этазол, сульфадиметоксин, фталазол и др. Некоторые из них были получены до Второй мировой войны и спасли жизнь сотен тысяч людей, подвергшихся воспалительным процессам, вызванным пневмококками и стрептококками после ранения.

Основоположник химиотерапии П. Эрлих сравнил действие этих препаратов с «чудесной пулей», которая метко поражает бактерии и не наносит вреда живым клеткам. Механизм действия сульфаниламида заключается в том, что он убивает бактерии, включаясь в биосинтез фолиевой кислоты, который жизненно важен для бактерий. Животные клетки сами не способны синтезировать фолиевую кислоту, однако она является необходимым компонентом в их «рационе». Вот почему сульфаниламид токсичен для бактерий, но не для человека.

13.5.8. Конденсация с альдегидами и кетонами

Результатом конденсации первичных аминов с альдегидами и кетонами являются основания *Шиффа* — соединения, содержащие структурный фрагмент $\text{N}=\text{C}<$:



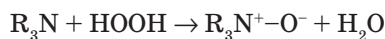
Эти реакции следует рассматривать как нуклеофильное присоединение по карбонильной группе.

13.5.9. Окисление

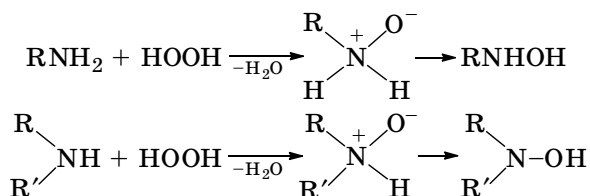
Амины дают разнообразные продукты окисления, состав которых зависит от природы окислителя и строения амина.

В качестве окислителей обычно используют 30% -ный водный раствор пероксида водорода H_2O_2 или органические надкислоты RCOOOH в апротонном растворителе.

Пероксид водорода и надкислоты окисляют третичные амины до N-оксидов:



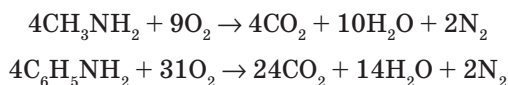
При окислении первичных или вторичных аминов первоначально образующиеся N-оксиды перегруппировываются в производные гидроксилamina:



При действии более сильного окислителя — пертрифторуксусной кислоты первичные амины окисляются более глубоко до нитросоединений. Этот метод имеет практическое значение для получения нитроалканов с третичным алкильным радикалом. Особую ценность он приобрел для синтеза ароматических нитросоединений, содержащих в *о*- или *п*-положении электронно-акцепторные заместители.

13.5.10. Горение

Полное сгорание аминов сопровождается выделением диоксида углерода, водяных паров и азота:



13.6. БИОЛОГИЧЕСКОЕ ДЕЙСТВИЕ

Амины очень токсичны. Опасно как вдыхание их паров, так и контакт с кожей. Амины, например анилин, способны всасываться через кожу в кровь и нарушать функции гемоглобина, что может привести к летальному исходу.

Большинство алкалоидов являются аминами, некоторые — амидами.

Алифатические амины поражают нервную систему, вызывают нарушения проницаемости стенок кровеносных сосудов и клеточных мембран, функций печени и развитие дистрофии. Ароматические амины вызывают образование метгемоглобина, угнетающего центральную нервную систему. Некоторые ароматические амины — канцерогены.

Узнайте больше. Многие амины обладают высокой биологической активностью и сильным физиологическим эффектом.

Адреналин и норадреналин (приставка *нор*- обозначает отсутствие алкильной группы у азота в исходном адреналине) представляют собой гормоны коры надпочечников. Адреналин быстро выделяется в кровь при возбуждении симпатической нервной системы, в результате чего повышается кровяное давление и резко возрастает частота пульса, а также возрастает содержание в крови сахара. Эти процессы происходят в организме, например, при испуге, во время бега или других физических нагрузок. Аналогичным действием обладает и норадреналин.

Серотонин поддерживает нормальное протекание умственного процесса, существуют предположения о том, что шизофрения связана с отклонениями в метаболизме серотонина.

Амфетамин (фенамин) относится к препаратам, стимулирующим деятельность центральной нервной системы. Мескалин представляет собой типичный галлюциноген. Их структура подобна строению адреналина, поскольку все они являются производными 2-фенилэтиламина $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$. Известные алкалоиды — морфин и кодеин — также имеют структурный фрагмент 2-фенилэтиламина. Морфин обладает сильнейшим обезболивающим действием и относится к так называемым анальгетикам. Кодеин является слабым обезболивающим средством. Их основной недостаток заключается в возникновении у человека болезненного пристрастия к этим природным алкалоидам. Их близкий аналог — героин — в природе не встречается. Героин относится к числу наиболее сильных и страшных наркотических средств. Привыкание к нему настолько сильно, что во многих странах не только производство, но даже научные эксперименты с ним категорически запрещены. Кокаин —

это природный наркотик, находящийся в листьях южноамериканского кустарника кока. Он обладает и обезболивающим эффектом, но его применение в конечном итоге приводит к наркомании. Для того чтобы полностью избавиться от наркотического действия кокаина, сохранив его эффект анальгетика, был синтезирован гораздо более простой ациклический аналог — хорошо известный новокаин. Этот препарат широко применяется в медицине для обезболивания.

Анальгетиками являются также промедол и фентанил, который в 300 раз активнее морфина.

Еще один алкалоид — никотин находится в табаке и вызывает болезненную привычку к курению.

Гистамин относится к токсичным аминам, связанным с белком во всех клетках организма. Выделение свободного гистамина в организме вызывает аллергическую реакцию и понижение температуры. Элениум и хлорпромазин представляют собой примеры мощных транквилизаторов, снимающих чувство тревоги, страха и неуверенности, но не обладающих снотворным эффектом.

Ацетилхолин и холин содержат тетраалкиламмонийную группу. Оба они ионны, растворимы в воде и очень просты по структуре. Ацетилхолин выполняет жизненно важную функцию в процессе передачи нервного импульса к мускульной ткани. Ацетилхолин выделяется нервным центром и движется к рецептору, стимулируя сокращение мышцы. Для того чтобы она вернулась в исходное состояние, ацетилхолин должен быть уничтожен. Это легко достигается с помощью фермента холинэстеразы, которая катализирует гидролиз ацетилхолина до холина и уксусной кислоты.

Некоторые витамины также являются аминами. К ним относится, например, тиаминхлорид (витамин B_1).

13.7. ПРИМЕНЕНИЕ

Практическая значимость аминов связана прежде всего с их ролью в качестве промежуточных продуктов в органическом синтезе.

В промышленности красителей ведущая роль принадлежит анилину, на основе которого производится широкий спектр анилиновых красителей. Сверхчистый анилин без примеси гомологов называют в промышленности анилин для синего (имеется в виду цвет будущего красителя). Анилин для красного должен содержать, помимо анилина, смесь *орто*- и *пара*-толуидина ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$).

Алифатические диамины — исходные соединения для получения полиамидов, например найлона, широко применяемого для изготовления волокон, полимерных пленок, а также узлов и деталей в машиностроении (полиамидные зубчатые передачи).

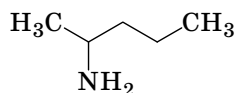
Из алифатических диизоцианатов получают полиуретаны, которые обладают комплексом технически важных свойств: высокой прочностью в сочетании с эластичностью и очень высоким сопротивлением истиранию (полиуретановые обувные подошвы), а также хорошей адгезией к широкому кругу материалов (полиуретановые клеи). Широко их применяют и во вспененной форме (пенополиуретаны).

На основе сульфаниловой кислоты синтезируют противовоспалительные лекарственные препараты сульфаниламиды.

Соли диазония применяют в фоточувствительных материалах для светокопирования.

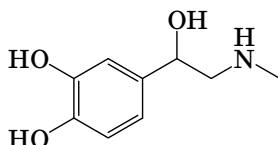
ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПИЧНЫХ ЗАДАНИЙ

1. Дайте название амину



Углеводородная цепь построена из пяти атомов углерода (пент-), все углерод-углеродные связи одинарные (-ан), следовательно, основа названия: пентан. У второго атома углерода аминогруппа, следовательно, название амина: пентан-2-амин.

2. Дайте название амину:

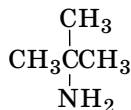


Основой структуры является бензольное кольцо. Соответственно, основой названия будет слово «бензол». Старшей функциональной группой является гидроксил, поэтому нумеруем атомы углерода бензольного кольца по часовой стрелке, начиная с атома, связанного с гидроксильной группой. Тогда в первом и втором положениях оказываются группы OH : «бензол-1,2-диол». В положении «4» присутствует сложный радикал, построенный из двух атомов углерода (этил), в первом положении которого присутствует гидроксил, а во втором — метиламино-группа. Получается «1-гидрокси-2-(метиламино)». Итак, собирая все компоненты названия в единое целое, получаем: 4-[1-гидрокси-2-(метиламино)этил]-бензол-1,2-диол.

Этот амин (тривиальное название адреналин) в виде гидрохлорида или тартрата используется в медицине под названием эпинефрин.

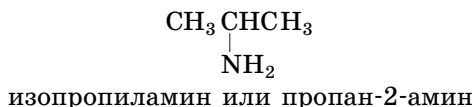
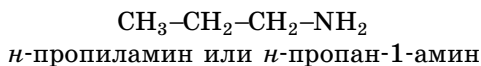
3. Постройте структурную формулу 2-метилпропан-2-амин.

Основой структуры является цепь из трех (проп-) атомов углерода, связанных простыми одинарными связями (-ан). У второго атома цепи находятся два заместителя: аминогруппа NH_2 и метил CH_3 . Отсюда структура:

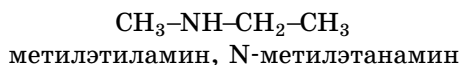


4. Приведите структурные формулы изомерных аминов $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$.

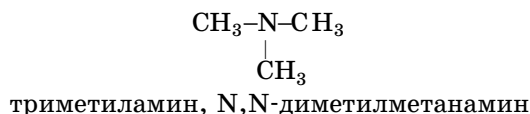
Возьмем за основу *n*-пропан $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_3$ и получим из него первичные амины с разным положением аминогруппы:



В структуре вторичного амина два водородных атома в исходном NH_3 должны быть замещены на углеводородный радикал:

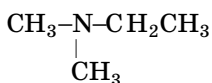
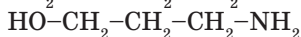
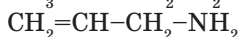
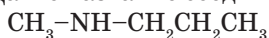


Третичный амин имеет три алкильных радикала у атома азота:



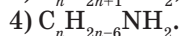
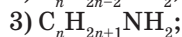
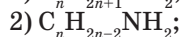
ПОПРОБУЙТЕ РЕШИТЬ САМОСТОЯТЕЛЬНО

1. Дайте название соединениям:

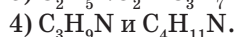
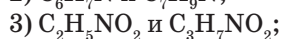


ПРОВЕРЬТЕ РЕЗУЛЬТАТИВНОСТЬ СВОЕЙ РАБОТЫ*

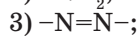
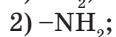
1. Гомологический ряд предельных первичных аминов отображается общей формулой:



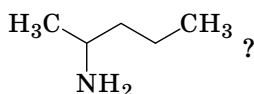
2. Представителями гомологического ряда предельных первичных аминов являются:



3. Какая функциональная группа называется аминогруппой?



4. К каким аминам относится вещество



1) Алифатическим вторичным;

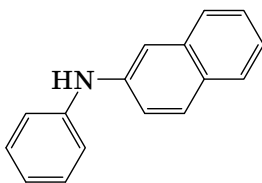
2) алифатическим первичным;

3) ароматическим первичным;

4) алифатическим третичным.

* Правильные ответы см. в Приложении 1.

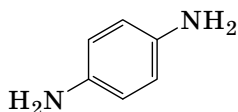
5. Вещество



называется:

- 1) 2-нафтилфениламин;
- 2) трифениламин;
- 3) фенил-1-нафтиламин;
- 4) 7-нафтилфениламин.

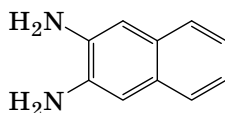
6. Вещество



называется:

- 1) *m*-диаминобензол;
- 2) *n*-диаминобензол;
- 3) *o*-диаминобензол;
- 4) *p*-фенилдиамин.

7. Вещество



называется:

- 1) наталин-1,2-диамин;
- 2) наталин-6,7-диамин;
- 3) *o*-нафтилдиамин;
- 4) нафталин-2,3-диамин.

8. Вещество $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{N}$ называется:

- 1) 1-цианобутан-4-амин;
- 2) 4-цианобутан-1-амин;
- 3) 5-аминопентаннитрил;
- 4) 1-аминопентаннитрил.

9. Вещество $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{NH}_2$ называется:

- 1) 3,4-диметилпентан-1,5-диамин;
- 2) 2,3-диметилпентан-1,5-диамин;
- 3) гептан-1,7-диамин;
- 4) 2,3-диметил-1,5-динитропентан.

10. Число изомеров $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$, содержащих бензольное кольцо, равно:

- 1) одному;
- 2) двум;

- 3) трем;
- 4) четырем.

11. Промышленный метод получения анилина основан на реакции:

- 1) гидратации;
- 2) дегидратации;
- 3) восстановления;
- 4) нитрования.

12. Амины нельзя получить реакцией:

- 1) восстановления нитросоединений;
- 2) алкилирования аммиака;
- 3) восстановления нитрилов;
- 4) Гриньяра с участием карбонильных соединений.

13. Какие реакции, обусловленные наличием аминогруппы, наиболее характерны для аминов?

- 1) радикального замещения;
- 2) нуклеофильного присоединения;
- 3) взаимодействия с кислотами с образованием солей;
- 4) электрофильного присоединения.

14. Анилин вступает в реакции с*:

- 1) NaOH;
- 2) Br₂;
- 3) HCl;
- 4) C₆H₆.

15. При взаимодействии первичных аминов с азотистой кислотой образуются:

- 1) нитрозоамины;
- 2) первичные спирты;
- 3) вторичные спирты;
- 4) азосоединения.

16. Конденсация первичных аминов с альдегидами дает:

- 1) производные гидросиламина;
- 2) аминокислоты;
- 3) амиды метановой кислоты;
- 4) основания Шиффа.

17. Какую среду имеют водные растворы алифатических аминов?

- 1) Нейтральную;
- 2) кислую;
- 3) щелочную;
- 4) слабокислую.

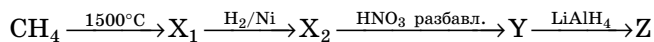
18. Реакция аминов со сложными эфирами при нагревании приводит к:

- 1) аминокислотам;

* Несколько правильных ответов.

- 2) эфирам аминокислот;
- 3) N-замещенным амидам;
- 4) азосоединениям.

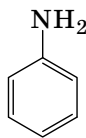
19. В цепи превращений



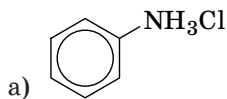
амином является вещество:

- 1) X_1 ;
- 2) Z ;
- 3) X_2 ;
- 4) Y .

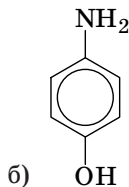
20. Укажите соответствие между реагентами и продуктами их реакции с ани-
лином



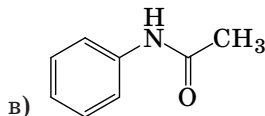
1) Br_2 ;



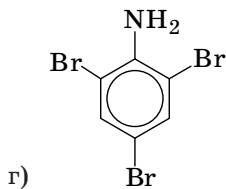
2) CH_3COCl ;



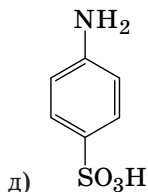
3) HCl ;



4) O_2 ;



5) KMnO_4 ;



6) концентрированная H_2SO_4 .

е) CO_2 , N_2 , H_2O .

БИОГРАФИЧЕСКИЙ СПРАВОЧНИК

ЙЕНС ЯКОБ БЕРЦЕЛИУС
(20 АВГУСТА 1779 г. — 7 АВГУСТА 1848 г.)



Шведский химик. Родился в селении Веверсунде близ Линчепинга на юге Швеции в семье директора школы.

Получил медицинское образование в Упсальском университете.

Научные труды Берцелиуса охватывают все главные проблемы химии первой половины XIX в. Огромен вклад этого ученого в развитие химической терминологии. Именно Берцелиус ввел в обиход такие термины, как «органическая химия», «аллотропия», «изомерия», «катализ». Экспериментально проверил и доказал достоверность законов постоянства состава и кратных отношений применительно к неорганическим и органическим соединениям, создал систему атомных масс химических элементов.

Определил состав более чем двух тысяч соединений и рассчитал атомные массы 45 химических элементов, ввел современные обозначения химических элементов и предложил первые формулы химических соединений.

Открыл три новых химических элемента: церий (1803) совместно со шведским химиком В. Хизингером (независимо от них церий открыл также М. Клапрот), селен (1817) и торий (1828); впервые получил в свободном состоянии кремний, титан, тантал и цирконий.

Участвовал в развитии теоретических представлений об изомерии и полимерии, а также об аллотропии. Обобщив все известные в те времена результаты исследований каталитических процессов, предложил термин для обозначения явлений нестехиометрического «вмешательства третьих сил» (катализаторов) в протекание химических реакций. Ввел понятие «каталитическая сила», аналогичное совре-

менному понятию каталитической активности, и указал на то, что катализ играет важнейшую роль в «лаборатории живых организмов».

Опубликовал более 250 научных работ; среди них — пятитомный «Учебник химии» (1808–1818), выдержавший пять изданий и переведенный на немецкий и французский языки. С 1821 г. издавал ежегодный «Обзор успехов химии и физики» (всего вышло 27 томов), являвшийся наиболее полным собранием новейших достижений науки своего времени и оказавший существенное влияние на выработку теоретических представлений химии. В 1808 г. стал членом шведской Королевской академии наук, в 1810–1818 гг. был ее президентом. С 1818 г. — секретарь Королевской академии наук. В 1818 г. был посвящен в рыцари, в 1835 г. ему был пожалован титул барона.

К концу жизни страдал от сильнейших приступов подагры, приведших к параличу обеих ног. Умер в Стокгольме 7 августа 1848 г. Похоронен на маленьком кладбище вблизи него. В 1855 г. благодарные соотечественники установили в столице Швеции его огромную бронзовую статую.

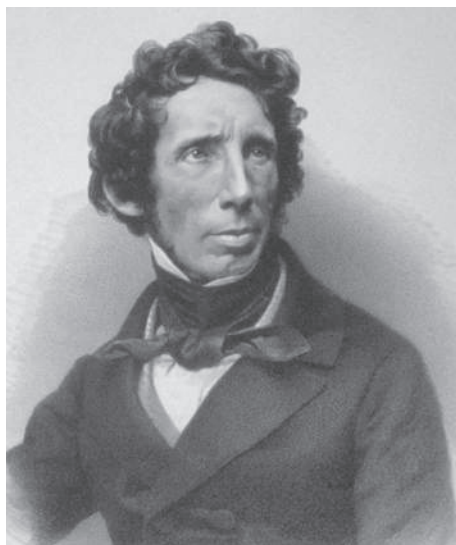
ФРИДРИХ ВЕЛЕР

(31 ИЮЛЯ 1800 г. — 23 СЕНТЯБРЯ 1882 г.)

Немецкий химик. Родился в Эшперсхайме (в настоящее время район Франкфурта-на-Майне). В юности был необыкновенно любознателен: собрал обширную коллекцию минералов, самостоятельно сконструировал «вольтов столб», используя цинковые пластинки и медные монеты в качестве электродов, исследовал состав божьего купороса, в результате чего обнаружил химический элемент селен, получил металлический калий методом Дэви.

После окончания гимназии изучал медицину в Марбургском и Гейдельбергском университетах. Один из его преподавателей — известный химик Л. Гмелин — посоветовал Велеру, защитившему диссертацию по медицине, заняться химией. Работал в лаборатории Й. Берцелиуса в Стокгольмском университете. Преподавал в Технической школе в Берлине. В 1828 г. стал профессором химии. С 1836 г. работал на кафедре химии Геттингенского университета.

Был искусным химиком-экспериментатором. Открыл циановую кислоту и определил ее состав, оказавшийся идентичным составу «гремучей кислоты» — соединения с другими свойствами, исследованного почти одновременно Ю. Либихом. Явление было названо изомерией, а сами вещества — изомерами. Получил мочевины упариванием водного раствора цианата аммония, что явилось первым в истории примером получения органического вещества из неорганического. Это открытие стало решающим фактором в ниспровер-



жении идей витализма — учения, постулировавшего существование так называемой жизненной силы. Окончательное падение учения о жизненной силе в химии произошло в 1860-х гг. благодаря синтезам французского химика М. Бертло.

Изучая совместно с Ю. Либихом производные «горькоминдального» масла, показал, что при превращениях «бензойная кислота — бензальдегид — бензоилсульфид» одна и та же группа (C_6H_5CO-) переходит без изменения из одного соединения в другое. Группа была названа бензоилом. Это открытие стало весовым подтверждением теории радикалов. Исследовал мочевую кислоту и ее производные (совместно с Ю. Либихом), получил диэтилтеллур и гидрохинон, подробно изучил алкалоиды опия.

Значительны достижения ученого и в области неорганической химии: получение металлического алюминия в виде «металлической канители», бериллия и иттрия нагреванием их хлоридов с калием, фосфора прокаливанием фосфорнокислого кальция в смеси с углем и песком (этот метод используется до сих пор) и т. д. Совместно с Сент-Клер Девилем изготовил чистые препараты бора, гидрида бора, титана, нитрида титана, исследовал соединения азота с кремнием. Впервые получил смешанный медно-хромовый катализатор, который успешно применил для окисления сернистого газа.

Занимался педагогической практикой. Читал лекции в Геттингенском университете, пользовавшиеся большой популярностью у студентов. Написал несколько руководств по химии, по которым училось не одно поколение химиков: «Основания неорганической химии» (1873), выдержавшие 15 изданий, «Основания органической химии» (1873), «Анализ минералов на примерах» (1861).

Был президентом Немецкого химического общества, членом многих академий наук и научных обществ, иностранным членом Петербургской академии наук.

Умер в возрасте 82 лет в Геттингене.

ЮСТУС ФОН ЛИБИХ (12 МАЯ 1803 г. — 18 АПРЕЛЯ 1873 г.)

Немецкий химик. Родился в Дармштадте.

Учился в Боннском, а затем в Эрлангенском университетах. В 1822–1824 гг. работал у Ж. Гей-Люссака в Париже. Вернувшись в Эрланген, защитил докторскую диссертацию. В 1824 г. по рекомендации А. Гумбольдта получил место профессора химии Гессенского университета. С 1852 г. до конца жизни был профессором Мюнхенского университета; в 1860 г. стал президентом Баварской академии наук и главным консерватором научных музеев государства.

Был основателем и главой всемирно известной научной школы. При поддержке правительства им была организована первая в Германии образцовая учебная лаборатория, которая более четверти столетия привлекала ученых всех стран. Среди учеников были Ф. А. Кекуле, А. Вюрц, А. Гофман, А. Воскресенский, Н. Зинин, К. Шмидт и другие известные химики.

Важнейшие научные результаты относятся к области органической химии: создание теоретических основ этой науки, синтез новых органических соединений, разработка новых методов анализа органических веществ. Первым обнаружил явление изомерии на примере солей серебра. Заложил основы теории сложных радикалов. Первым получил хлороформ и уксусный альдегид, открыл гиппуровую, молочную

и другие карбоновые кислоты. Усовершенствовал метод определения углерода и водорода в органических соединениях, усовершенствовал аппарат для сжигания органических соединений (печь Либиха). Вместе с Ж. Дюма исследовал многоосновные органические кислоты, предложил классификацию кислот по их основности.

Многого достиг и в других областях химии. Изучал галогены, получил бром (правда, ошибочно счел его хлористым йодом). Исследовал активирующее действие платины, серебра, свинца, марганца, создав предпосылки для зарождения теории неорганического катализа. Разработал ряд методов аналитической химии: метод отделения кобальта от никеля, определение синильной кислоты в лекарственных веществах, определение кислорода воздуха при помощи пирогалловой кислоты и т. д. Проводил исследования в области технической химии: совершенствовал процессы серебрения стекла для производства зеркал.

По праву считается одним из основоположников агрохимии и биохимии. Обосновал теорию минерального питания растений и создал научные основы повышения плодородия почвы, исследовал роль углекислого газа и связанного азота в физиологии растений. Изучал также проблемы питания, предложил делить пищевые продукты на жиры, белки и углеводы, установил, что жиры и углеводы служат для организма своего рода топливом; разработал некоторые виды детского питания.

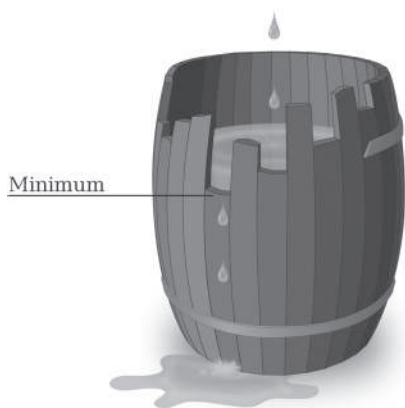
Коренным образом перестроил существовавшую до него систему преподавания химии, введя в широком масштабе лабораторные занятия и самостоятельные исследования студентов. Его система до сих пор является общепринятой во многих странах мира.

В 1832 г. Либих основал химический журнал «Анналы фармации» (*Annalen der Pharmacie*), который в год кончины ученого был переименован в «Либиховские анналы химии и фармации» (*Liebigs Annalen der Chemie und Pharmacie*), вместе с Ф. Велером и И. Поггендорфом издавал «Словарь-справочник чистой и прикладной химии» (1837–1856). Среди основных трудов Либиха — «Органическая химия в ее приложениях к физиологии и патологии» (1842), «Руководство по органическому анализу» (1837) и «Естественные законы земледелия» (1865).

Открыл один из фундаментальных законов экологии — закон ограничивающего (лимитирующего) фактора (закон минимума Либиха), согласно которому выживаемость организма зависит от экологического фактора, который более всего отклоняется от оптимального его значения. Наглядно представил этот закон в виде бочки (бочка Либиха), наполняемой водой: вода начинает переливаться через наименьшую доску в бочке, и длина остальных досок уже не имеет значения.

Изданная им в 1840 г. «*Die organische Chemie in ihrer Anwendung auf Agrikultur und Physiologie*» выдержала девять изданий и была, по справедливому выражению Гофмана, благодеянием для человечества. В его фундаментальном





издании «Naturwissenschaftliche Briefe über die moderne Landwirtschaft» (1859) была предложена теория минерального питания растений и даны практические рекомендации по повышению урожайности путем внесения минеральных удобрений в почву.

Не менее известны его «Die organische Chemie in ihrer Anwendung auf Physiologie und Pathologie» (1842 г., 3-е издание в 1846 г.) и «Theorie und Praxis in der Landwirtschaft» (1856). Кроме большого числа научных работ, указанных выше, Либих редактировал *Annalen der Chemie und Pharmacie*, издаваемый им с 1832 г. совместно с Гейгером, с 1851-го — с Велером и Коппом.

Совместно с Поггендорфом им начато издание «Handwörterbuch der Chemie», и, кроме того, им была обработана химическая часть в «Учебнике фармации» Гейгера, органическая часть которого вышла как самостоятельный «Учебник химии» (1839–1843).

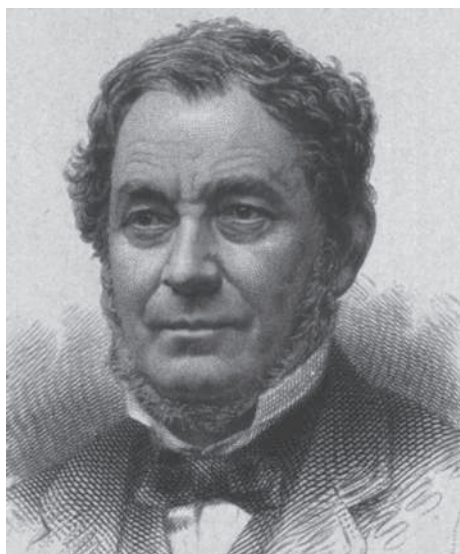
Был известен как блестящий оратор. Оставил в истории Баварской академии наук свои речи «О Фрэнсисе Бэконе Веруламском» (1863), «Индукция и дедукция» (1865), одна из позднейших — «Развитие идей естествознания».

Имел титул барона, присвоенный ему великим герцогом гессенским.

Умер 18 апреля 1873 г. и похоронен на Старом южном кладбище в Мюнхене.

В Дармштадте, Гессене и Мюнхене (на Максимилиановской площади) ему установлены памятники.

РОБЕРТ ВИЛЬГЕЛЬМ БУНЗЕН (31 МАРТА 1811 г. — 16 АВГУСТА 1899 г.)



Родился в Геттингене в семье профессора и библиотекаря Геттингенского университета.

Один из великих исследователей и педагогов XIX в. Всемирно известный химик-экспериментатор. Своими работами в области органической, физической, аналитической и неорганической химии внес огромный вклад в развитие химических знаний, методов химического эксперимента.

Образование получил в Геттингенском университете, который закончил в возрасте 20 лет с присвоением степени доктора за создание гигрометра. В 1832–1833 гг. предпринял путешествие по Европе, где познакомился со многими знаменитыми

химиками того времени, посетил промышленные предприятия, прослушал курс лекций в Политехнической школе в Париже. В 1833 г. стал приват-доцентом Геттингенского университета, в 1836 г. — преподавателем химии в Высшей промышленной школе в Касселе.

Занимался изучением органических соединений мышьяка, прежде всего арсинов. Установил формулу радикала какодила $[(\text{CH}_3)_2\text{As}-]$, чем внес свой вклад в развитие представлений о радикалах как составных частях органических соединений. Эти исследования, наряду с работами Ж. Гей-Люссака по изучению циана и Ю. Либиха и Ф. Велера по исследованию соединений бензола, стали основой теории радикалов. Во время одного из опытов с какодилцианидом произошел взрыв, что едва не стоило ученому жизни: Бунзен отравился ядовитыми парами и лишился глаза, в который попал осколок стекла.

В 1839 г. был приглашен в Марбургский университет на должность профессора химии и директора химического института. В Марбурге занялся исследованиями в области электрохимии, а также изучением реакций в газовой фазе. В 1841 г. сконструировал угольно-цинковый гальванический элемент, заменив дорогостоящие электроды из благородных металлов обычными угольными пластинами. «Элемент Бунзена» имел наибольшую электродвижущую силу из всех известных тогда химических источников тока ($\sim 1,7$ В). С помощью батареи, составленной из таких элементов, получил путем электролиза расплавов хлоридов металлов металлический магний, затем литий, кальций, стронций, барий и алюминий, заложив тем самым основу металлургии легких металлов.

В Гейдельбергском университете совместно с Г. Кирхгофом изучал спектры пламени, окрашенного парами разных металлических солей. Результатом явилось создание первого спектрографа, а впоследствии и метода спектрального анализа, с помощью которого Бунзен и Кирхгоф открыли два новых элемента, цезий (1860) — в минеральных водах из Дюркхайма и рубидий (1861) — в минерале лепидолите из Саксонии.

Большую известность получили работы Бунзена по фотохимии, которые он выполнил совместно с английским химиком Г. Роско (1855–1863). Ученые исследовали действие солнечного света на смесь водорода и хлора, приводящее к их химическому взаимодействию с образованием хлороводорода. В результате был сформулирован количественный закон фотохимии, согласно которому количество фотопродукта определяется произведением интенсивности падающего света на время его воздействия на вещество (закон Бунзена — Роско).

Научные интересы Бунзена были весьма разнообразны: изучал химию доменного процесса, разработал методы газового анализа, исследовал токсичность органических соединений мышьяка, найдя противоядие против мышьяковистой кислоты. Будучи искусным экспериментатором, изобрел много оригинальных лабораторных приборов: газовую горелку (горелка Бунзена), водоструйный насос, ледяной калориметр, паровой калориметр, фотометр с масляным пятном. Многие из этих приборов можно и сейчас найти в любой химической лаборатории. Лаборатория Бунзена в Гейдельберге, подобно лаборатории Либиха в Гиссене, стала научной школой для многих молодых химиков, ставших впоследствии знаменитыми учеными: Г. Роско, Э. Эрленмейер, Л. Мейер, А. Байер, Д. Менделеев, Дж. Тиндаль и др.

Впризнание научных заслуг был избран членом многих академий наук. В 1862 г. он стал иностранным членом-корреспондентом Петербургской АН.

В 1889 г. вышел в отставку и посвятил себя занятиям геологией, которой заинтересовался еще в 1846 г., вместе со знаменитым геологом Вольфгангом Сарториусом посетил Исландию, где изучал гейзеры и дал объяснение этому природному явлению.

В честь Роберта Вильгельма Бунзена в 1964 г. назван кратер на Луне.

Скончался в Гейдельберге в возрасте 88 лет.

НИКОЛАЙ НИКОЛАЕВИЧ ЗИНИН (25 АВГУСТА 1812 г. — 18 ФЕВРАЛЯ 1880 г.)



Русский химик-органик. Родился на Кавказе, в г. Шуша Елизаветпольской губернии (ныне — Нагорный Карабах), где его отец, Николай Иванович Зинин, находился с дипломатической миссией.

Учился в Казанском университете на математическом отделении философского (позднее — физико-математического) факультета. Изучал математику и астрономию под руководством профессоров Н. И. Лобачевского и И. М. Симонова.

По окончании учебы (1833) получил степень кандидата и золотую медаль за предоставленное сочинение «О пертурбациях эллиптического движения планет» и был оставлен в Казанском университете в качестве преподавателя математики и физики, а впоследствии и теоретической химии.

В 1836 г. защитил диссертацию и получил ученую степень магистра физико-математических наук. Тема магистерской диссертации относилась к области химии: «О явлениях химического сродства и о превосходстве теории Берцелиуса о постоянных химических пропорциях перед химическою статикою Бертоллета».

Продолжил образование в Европе. В течение трех лет работал в лучших химических лабораториях: в Берлине у профессоров Э. Мичерлиха и Г. Розе, в Гессене у профессора Ю. Либиха, в Париже у профессора Ж. Пелуза, в Лондоне — у М. Фарадея.

Вернувшись в Казань, защитил докторскую диссертацию. В 1841–1848 гг. — профессор кафедры химической технологии Казанского университета. С 1848 по 1874 г. преподавал в Медико-хирургической академии в Санкт-Петербурге. В 1855 г. был утвержден адъюнктом Петербургской академии наук, а в 1858 г. был избран экстраординарным, а затем ординарным (1865) академиком.

Научные исследования относятся к области синтетической органической химии. Разработал методы получения бензоина конденсацией бензальдегида в присутствии цианида калия и «бензила» окислением бензоина азотной кислотой. Эта реакция стала первым примером бензоиновой конденсации — одного из универ-

сальных способов получения ароматических кетонов. Развил учение о катализе, описал участие катализатора в промежуточных стадиях реакции, четко разграничил два вида катализа, которые в современной терминологии называются гомогенным и гетерогенным катализом.

В 1842 г. открыл общий метод получения аминопроизводных из органических нитросоединений, послуживший основой промышленного способа получения аминов и новой отрасли химической промышленности — анилиноокрасочной, открывший новую эру в промышленном производстве синтетических красителей, новых фармацевтических препаратов, душистых веществ и др. Реакция восстановления ароматических нитросоединений до аминов получила название реакции Зинина.

Восстановлением нитробензола сероводородом впервые получил анилин, который до этого был выделен Ю. Ф. Фрицше из красителя индиго. Действием сульфида аммония на динитросоединения получил нафтилендиамин и фенилендиамин. Синтезировал альфа-нафтиламин, дезоксибензоин, бензидин. На одном из заседаний Германского химического общества А. В. Гофман высоко оценил эту работу: «Если бы Зинин даже не сделал ничего более, кроме превращения нитробензола в анилин, то и тогда его имя должно было бы быть записано золотыми буквами в истории химии».

Открыл перегруппировку гидразобензола под действием кислот (бензидиновая перегруппировка). Изучая свойства аминов, показал их основной характер, продемонстрировав их способность образовывать соли с различными кислотами. Из аллилуйдида и роданида калия получил аллиловый эфир изотиоциановой кислоты — летучее горчичное масло (независимо от Бертло и де Люка) и исследовал его взаимодействие с аминами с образованием соответствующих тиомочевин. В 1854 г. открыл уреиды (производные мочевины) и подробно описал их свойства. Исследовал производные радикала аллила, синтезировал аллиловый спирт. Получил дихлор- и тетрахлорбензол, толан и стильбен. Подробно исследовал состав лепидена (тетрафенилфурана) и его производных.

Занимался вопросами «военной химии». Разработал самый рациональный метод синтеза нитроглицерина действием концентрированной азотной кислоты на глицерин при низкой температуре. Предложил начинать нитроглицерином гранаты, разработал способ получения больших количеств нитроглицерина и способ его взрывания. Однако артиллерийское ведомство не спешило реализовать предложения ученого. Только в 1863–1867 гг. нитроглицерин начали успешно применять для подземных и подводных взрывов.

Вместе с В. Ф. Петрушевским проводил работы над созданием взрывчатой композиции на основе нитроглицерина, безопасной при транспортировке. Такой композицией стал пропитанный нитроглицерином порошок карбоната магния. О результатах неосторожно поведал своему соседу по даче Альфреду Нобелю, сыну Эммануила Нобеля — владельца завода по производству мин. Нобель подхватил идею пропитывать порошкообразные вещества нитроглицерином, получил подобную композицию, названную им впоследствии динамитом, и заработал на этом огромные деньги. Узнав об этом, Н. Н. Зинин заметил: «Этот Альфред Нобель выхватил у нас динамит из-под носа».

В 1868 г. вместе с Д. И. Менделеевым, Н. А. Меншуткиным и другими выступил организатором Русского физико-химического общества и в течение десяти лет являлся его президентом (до 1878 г.).

Благодаря многочисленным работам и открытиям Зинина «русская химия» впервые заняла достойное место в научном мире.

Был почетным членом многих русских и иностранных научных обществ, академий и университетов. Академик Петербургской академии наук (1858). Русское физико-химическое общество учредило премию имени Н. Н. Зинина и А. А. Воскресенского за лучшие самостоятельные работы в области химии.

Вместе с А. А. Воскресенским основал в Казани большую школу русских химиков. Многие из его учеников впоследствии стали известными учеными и внесли огромный вклад в развитие отечественной науки: А. М. Бутлеров, Н. Н. Бекетов, А. П. Бородин, Л. Н. Шишков, А. Н. Энгельгардт и др.

Многосторонняя деятельность Зинина часто сопровождалась командировками с исследовательскими целями: на Кавказ — для исследования минеральных вод, в Крым — для исследования грязей (1852), за границу — для ближайшего ознакомления с устройством ведущих химических лабораторий ввиду учреждения новой академической лаборатории (1860), на парижскую выставку — в качестве члена жюри (1867).

К концу жизни терпел невыразимые страдания от заболевания почек, во время одного из приступов сердце не выдержало, и 6 февраля 1880 г. Николая Зинина не стало. Похоронен на Смоленском кладбище Санкт-Петербурга.

ШАРЛЬ АДОЛЬФ ВЮРЦ (26 НОЯБРЯ 1817 г. — 12 МАЯ 1884 г.)



Французский химик-органик и педагог. Родился в Страсбурге.

Образование получил в Страсбургском университете (медицинский факультет). После окончания университета работал там преподавателем, проводил лабораторные работы по химии. В 1843 г. получил степень доктора медицины. Изучал химию у Ю. Либиха в Гисене и Ж. Б. Дюма в Париже. С 1853 г. профессор химии в Высшей медицинской школе в Париже. В 1875 г. стал профессором Парижского университета, возглавив кафедру органической химии.

Один из основателей синтетического направления в органической химии. Его работы привели к получению новых соединений и разработке новых перспективных методов синтеза. Получил метиламин и этиламин — простейшие представители ряда предельных аминов, действуя едким кали на метиловый и этиловый эфиры изоциановой и изоциануровой кислот. В 1855 г. предложил общий способ (позже названный именем Вюрца) синтеза насыщенных углеводородов реакцией металлического натрия с алкилгалогенидами. Синтезировал первый из двухатомных спиртов — этиленгликоль, а затем и его гомологи — пропиленгликоль и бутенгликоль, этиленхлоргидрин, окись этилена, аминспирты, холин и нейрин. Получил фенол сплавлением бензолсульфокислоты со щелочью. Описал альдольную конденсацию (одновременно с А. П. Бородиным).

Работы Вюрца имели важнейшее практическое значение для развития многих отраслей химической промышленности: получения каучука, синтеза фенолов, аминов, красителей, лекарственных веществ, антифризов, органических растворителей и т. д.

В своих теоретических воззрениях придерживался атомистических взглядов и способствовал их распространению во Франции, будучи главным оппонентом М. Бертло, лидера эмпирического направления в химии. Был убежденным сторонником передовых направлений химии своего времени — атомно-молекулярного учения и теории химического строения А. М. Бутлерова, распространению которых за пределами России активно содействовал. Понимал важность периодического закона Д. И. Менделеева для последующего развития науки и способствовал признанию его за границей. Отстаивал свои представления о переменности валентности, споря с создателем теории валентности Ф. А. Кекуле, считавшего, что валентность является фундаментальным свойством атомов, и потому она, как и атомная масса, постоянна.

Наряду с научными статьями Вюрцем издано немало учебников и монографий, например: «Лекции по химической философии» (1864), «Атомистическая теория» (1870), «История химических доктрин от Лавуазье до настоящего времени». Вюрц основал издание «Собрание рефератов по чистой химии», которое вскоре слилось с «Бюллетенем Парижского химического общества».

Был членом Парижского химического общества, мэром одного из округов Парижа, членом сената. В 1871 г. стал президентом Медицинской академии, с 1881 г. — президент Парижской академии наук. Являлся членом-корреспондентом Петербургской академии наук.

Именем ученого назван минерал вюрцит.

Умер в Париже в возрасте 66 лет.

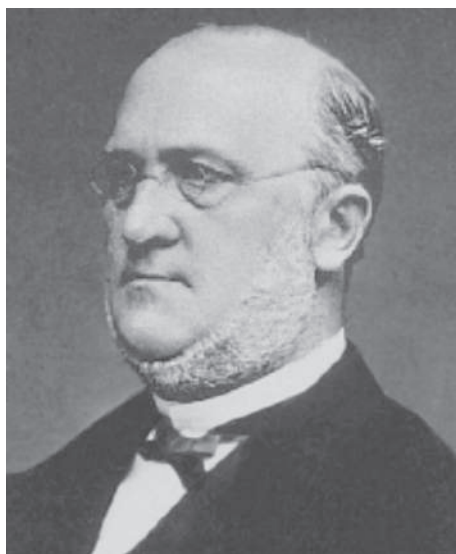
АДОЛЬФ ВИЛЬГЕЛЬМ ГЕРМАН КОЛЬБЕ (27 СЕНТЯБРЯ 1818 г. — 25 НОЯБРЯ 1884 г.)

Немецкий химик. Родился в Эллихаузене (ныне — часть Геттингена).

С 1838 по 1842 г. обучался в Геттингенском университете, где изучал химию у Ф. Велера. В 1842–1845 гг. — ассистент Бунзена в Марбургском университете. В 1845–1847 гг. работал в Горной школе в Лондоне, в 1847–1865 гг. — в Марбургском университете (с 1851-го профессор). С 1865 г. до конца жизни профессор Лейпцигского университета.

Научные работы Кольбе относятся к области органической химии, причем как экспериментальной, так и теоретической.

Синтезировал из элементов (через сероуглерод) уксусную кислоту. Совместно с Э. Франклендом получил пропионовую



кислоту омылением этилцианида, открыв тем самым общий метод получения карбоновых кислот из спиртов через нитрилы. Получил нитроэтан. Внес ряд усовершенствований в лабораторную аппаратуру; в частности одним из первых применил обратный холодильник.

Предложил электрохимический метод получения насыщенных углеводородов электролизом растворов натриевых либо калиевых солей карбоновых кислот (электролиз Кольбе). Синтезировал салициловую кислоту, а годом позже муравьиную — действием CO_2 на феноляты щелочных металлов (реакция Кольбе — Шмитта). Этот синтез имел важнейшую практическую значимость: в 1874 г. в Германии была открыта фабрика по производству салициловой кислоты по методу Кольбе.

Внес существенный вклад в теоретическую органическую химию. Развивая представления теории сложных радикалов, в 1850-е гг. создал свою теорию, в которой органические вещества производились от углекислоты через замещение кислот рода сложными радикалами. Независимо от Ф. А. Кекуле высказал предположение о четырехвалентности углерода. Предсказал существование вторичных и третичных спиртов и способствовал изучению их природы, а также природы альдегидов, кетонов, сульфокислот.

Кольбе не принял теорию химического строения А. М. Бутлерова и стереохимию Я. Вант-Гоффа; работу последнего назвал в своей статье «фантастической чепухой, напрочь лишенной какого бы то ни было фактического основания и совершенно непонятной серьезному исследователю».

В 1847–1851 гг. — редактор «Словаря чистой и прикладной химии» («*Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie*») Либиха — Поггендорфа — Велера; в 1869–1884 гг. издавал «Журнал практической химии» (*Zeitschrift für Praktische Chemie*). Автор учебника органической химии. Опубликовал очерк развития теоретической органической химии.

Среди многочисленных учеников и сотрудников Германа Кольбе такие выдающиеся химики, как Т. Курциус, В. Марковников, Н. Меншуткин, А. Зайцев, Э. Франкленд.

В 1884 г. был награжден медалью Дэви Лондонского королевского общества.

Умер в Лейпциге в возрасте 66 лет.

СТАНИСЛАО КАННИЦАРО (13 ИЮЛЯ 1826 г. — 10 МАЯ 1910 г.)

Итальянский химик, один из основателей атомно-молекулярного учения. В течение почти полувека был главой итальянской школы химиков.

Родился в Палермо (Сицилия) в состоятельной семье королевского судьи.

Медицинское образование получил в университетах Палермо (1841–1845) и Пизы (1846–1848). Участвовал в народном восстании на Сицилии, после подавления которого был осужден на смертную казнь, и в 1849 г. эмигрировал во Францию. В Италию вернулся в 1851 г. и стал профессором химии Национального колледжа в Александрии (Пьемонт); впоследствии преподавал химию в Генуэзском университете (1856–1861). Затем, когда в 1860 г. он смог вернуться на родину вместе с отрядом гарибальдийцев, преподавал в университете Палермо (1861–1871), а впоследствии в Римском университете (1871–1910). В 1871 г. был избран в сенат, позднее стал вице-президентом. Как член совета народного про-

свещения, курировал научное образование в Италии.

Внес заметный вклад в развитие органической химии. В 1851 г. получил цианамид (совместно с французским химиком Ф.С. Клоззом), изучил его термическую полимеризацию, осуществил его гидратацию и получил мочевины. Изучая действие едкого калия на бензальдегид, выделил в 1853 г. бензиловый спирт. Одновременно открыл реакцию окислительно-восстановительного диспропорционирования ароматических альдегидов в щелочной среде (реакция Канницаро). Он также синтезировал бензоилхлорид и фенилуксусную кислоту, изучил анисовый спирт, бензилкарбамид, сантонин и его производные.

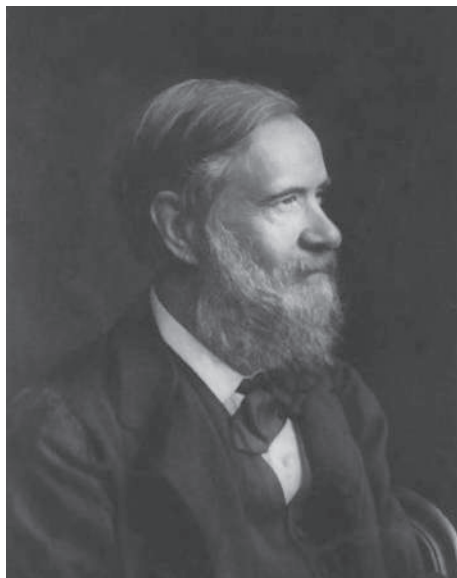
Выступил инициатором реформы атомных весов. Предложенная им система основных химических понятий послужила основой реформы атомно-молекулярной теории. Проанализировав в своей работе «Конспект курса химической философии» («*Sunto di un corso di filosofia chimica*») развитие атомно-молекулярных воззрений от Дж. Дальтона и А. Авогадро до Ш. Жерара и О. Лорана, Канницаро четко определил понятия «атом», «молекула» и «эквивалент» и предложил рациональную систему атомных весов. Основываясь на данных о теплоемкостях металлов и плотностях пара, установил и обосновал правильные атомные веса многих элементов, прежде всего металлов.

Свою теорию Канницаро изложил в брошюре, которую лично раздал всем участникам Международного конгресса химиков в Карлсруэ, открывшегося 3 сентября 1869 г. Брошюра Канницаро произвела большое впечатление на участников конгресса, среди которых был и Д.И. Менделеев. Канницаро смог убедить большинство ученых принять его точку зрения, внося тем самым окончательную ясность в запутанном вопросе об атомных, молекулярных и эквивалентных весах.

Лотар Мейер писал об этом: «Я также получил экземпляр... Я перечитал его не раз... Меня поразила ясность, с которой там говорится о важнейших спорных пунктах. С моих глаз спала пелена, исчезли все сомнения. Взамен появилось чувство спокойной уверенности».

После конгресса авторитет Канницаро в научном химическом сообществе стал необыкновенно высок. В 1862 г. он был избран почетным членом Лондонского королевского общества, в 1873 г. — Немецкого химического общества. С 1889 г. Канницаро — иностранный член-корреспондент Петербургской академии наук. Ему было присвоено звание почетного члена Казанского университета (1896). Лондонское королевское общество наградило Канницаро медалью Копли (1891), одной из высших своих наград. Имя ученого дано открытому в 1924 г. минералу канницариту (Cannizzarite , $\text{Pb}_4\text{Bi}_6\text{S}_{13}$).

Канницаро прожил яркую, полную событиями, совершенно нехарактерную для ученого жизнь: был непосредственным участником антибурбонского восстания



в Сицилии, волонтером-гарибальдийцем, а после объединения Италии — вице-президентом сената.

Умер в Риме в возрасте 83 лет. Прах Канниццаро покоится в Национальном пантеоне Палермо, где находятся захоронения наиболее известных общественных и научных деятелей Италии.

НИКОЛАЙ НИКОЛАЕВИЧ БЕКЕТОВ (13 ЯНВАРЯ 1827 г. — 13 ДЕКАБРЯ 1911 г.)



Русский химик, один из основоположников физической химии.

Родился в деревне Алферьевке (ныне — Новая Бекетовка) Пензенской губернии. Был младшим из трех братьев, один из которых, Андрей Бекетов (1825–1902), стал крупнейшим русским ботаником, публицистом, ректором Петербургского университета (1876–1883). Андрей Бекетов был дедом поэта Александра Блока по материнской линии.

Учился в Петербургском университете, но с третьего курса перевелся в Казанский университет, который окончил в 1849 г. со степенью кандидата естественных наук.

В 1849–1853 гг. работал в химической лаборатории Медико-хирургической академии под руководством Н. Н. Зинина, где исследовал поведение органических веществ при высоких температурах, а также синтезировал бензурейд и ацетурейд,

явившиеся представителями нового класса органических соединений. В 1858 г. был командирован в Европу: Великобританию, Францию и Германию. Познакомился с такими выдающимися учеными, как Митчерлих, Велер, Бунзен, Кекуле, Бертло, Дюма, Вюрц, Вильямсон, Франкленд, Гофман, Броди. Во Франции был избран членом Парижского химического общества.

В 1859–1887 гг. — профессор Харьковского Императорского университета. В 1865 г. защитил докторскую диссертацию на тему «Исследования над явлениями вытеснения одних металлов другими».

В 1886 г. переехал в Петербург. Работал в академической химической лаборатории и проводил занятия на Высших женских курсах. В 1887–1889 гг. преподавал химию наследнику цесаревичу Николаю Александровичу, будущему императору Николаю II. Читал в Московском университете курс «Основные начала термохимии». Несколько раз избирался президентом Русского физико-химического общества.

Бекетов заслужил у коллег звание химика-философа. Его огромной заслугой является развитие физической химии как отдельной научной области химии и самостоятельной учебной дисциплины. Нередко основоположником физической хи-

мии в ее современном виде считают Вильгельма Оствальда, однако следует учесть, что в 1865 г. ему было всего лишь 12 лет, а первый в мире курс физической химии читался Бекетовым в Харьковском университете еще в 1865 г. и лишь затем, спустя примерно 20 лет, вошел в программу университетов Западной Европы и Америки.

В 1864 г. по предложению Бекетова в Харьковском университете было учреждено первое в России физико-химическое отделение, на котором был организован практикум по физической химии и проводились экспериментальные физико-химические исследования.

В 1865 г. Бекетов выдвинул ряд теоретических положений о зависимости направления реакций от состояния реагентов и внешних условий. Подробно исследовал реакцию вытеснения металлов из растворов их солей водородом под давлением. Установил способность магния и цинка вытеснять другие металлы из их солей. Создал термохимические лаборатории, в которых вместе с учениками исследовал химическое сродство. Определил теплоты образования оксидов и хлоридов щелочных металлов, впервые получил безводные оксиды щелочных металлов. Показал, что при высоких температурах алюминий восстанавливает многие металлы из их оксидов. Позднее результаты этих опытов послужили основой для становления широко используемого ныне способа получения металлов — алюминотермии.

Учебник Бекетова «Физико-химия» увидел свет в 1886 г. Еще раньше, в 1875 г., были изданы литографическим способом его лекции по неорганической химии.

Ученый умер в 1911 г. Похоронен на Смоленском кладбище в Санкт-Петербурге.

ПЬЕР ЭЖЕН МАРСЕЛЕН БЕРТЛО (25 ОКТЯБРЯ 1827 г. — 18 МАРТА 1907 г.)

Французский химик и общественный деятель. Родился в Париже в семье врача.

Первоначально изучал медицину, но под влиянием лекций Т. Пелуза и Ж. Дюма решил посвятить себя химии. Окончив Парижский университет в 1849 г., работал в лаборатории Пелуза, а с 1851 г. — в Коллеж де Франс у А. Ж. Балара. В 1859–1864 гг. Бертло был профессором химии Высшей фармацевтической школы в Париже, в 1864–1906 гг. — профессором в Коллеж де Франс.

Первопроходец в исследовании кинетических реакций, один из основоположников органического синтеза и термохимии, автор работ по истории науки. В 1851 г. начал свои работы по синтезу органических соединений из элементов. Синтезировал многие простейшие углеводороды — метан, этилен, ацетилен, бензол, а затем на их основе — более сложные соединения. В 1853–1854 гг. взаимодействием глицерина и жирных кислот получил аналоги



природных жиров и тем самым доказал возможность их синтеза. Попутно он установил, что глицерин является трехатомным спиртом. Провел синтез этанола гидратированием этилена в присутствии серной кислоты (1854), имевший принципиальное значение, поскольку до этого этиловый спирт получали только брожением сахаристых веществ. Этими синтезами нанес окончательное поражение представлениям о «жизненной силе» (учение «витализм»).

В 1861–1863 гг. совместно с французским химиком Л. Пеан де Сен-Жилем опубликовал результаты исследования скорости образования сложных эфиров из спиртов и кислот, занимающие видное место в истории химической кинетики. Бертло принадлежит почетное место среди основоположников термохимии. Он провел обширные калориметрические исследования, приведшие, в частности, к изобретению в 1881 г. калориметрической бомбы, ввел понятия экзотермической и эндотермической реакций. Развивая термохимические идеи датского химика Томсена, выдвинул в 1867 г. принцип максимальной работы (принцип Бертло — Томсена), согласно которому все самопроизвольные процессы протекают в направлении наибольшего теплообразования.

Исследовал ряд параметров, характеризующих действие взрывчатых веществ: температуру взрыва, скорости сгорания и распространения взрывной волны и др. Заложил основы изучения терпенов. Разработал общий метод восстановления органических соединений йодоводородом.

Занимаясь агрохимическими исследованиями, выяснил значение углерода, водорода, азота и других элементов для растений и высказал предположение о возможности фиксации свободного азота почвой, населенной микроорганизмами и не покрытой растительностью.

Являлся одним из крупнейших историков химии. В 1885 г. вышел его труд «Происхождение алхимии». В 1887–1893 гг. опубликовал собрания древнегреческих, западноевропейских, сирийских и арабских алхимических рукописей с переводами, комментариями и критикой. Бертло принадлежит книга «Революция в химии. Лавуазье» (1890).

Автор знаменитых химических синтезов, разносторонне образованный ученый, в ряде случаев был непоследовательным и не обошелся без ошибочных суждений. Он долго отрицал атомно-молекулярную теорию, теорию химического строения, периодический закон, теорию электролитической диссоциации. Понятие молекулы он считал неопределенным, атома — гипотетическим, а валентность — иллюзорной категорией. Однако на склоне лет, окруженный ореолом славы, нашел в себе мужество отказаться от своих прежних представлений, заявив: «Главная обязанность ученого не в том, чтобы пытаться доказать непогрешимость своих мнений, а в том, чтобы всегда быть готовым отказаться от всякого воззрения, представляющегося недоказанным, от всякого опыта, оказывающегося ошибочным».

Помимо научной работы, активно занимался общественно-политической деятельностью. С 1876 г. занимался вопросами просвещения: был генеральным инспектором высшего образования, а в 1886–1887 гг. — министром народного просвещения и изящных искусств. В 1895–1896 гг. был министром иностранных дел Франции. Продолжатель традиций просветителей-энциклопедистов XVIII в., был последовательным атеистом, ратовал за расширение образования, за союз естествознания и философии. Глубоко веря в преобразующую силу науки, полагал, что с ее помощью без революционных потрясений могут быть решены и социальные проблемы.

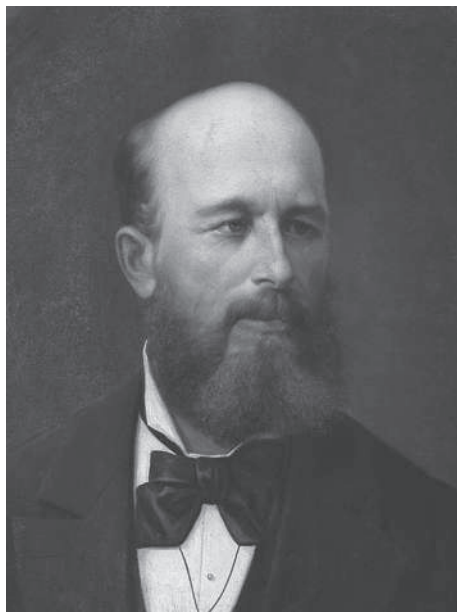
В 1873 г. стал членом Парижской академии наук, в 1889 г. — ее бессменным секретарем. Член-корреспондент Петербургской академии наук (с 1876 г.).

Умер в Париже в возрасте 79 лет.

АЛЕКСАНДР МИХАЙЛОВИЧ БУТЛЕРОВ (15 СЕНТЯБРЯ 1828 г. — 17 АВГУСТА 1886 г.)

Русский химик, академик Петербургской академии наук. Родился в Чистополе. Еще в детстве, будучи воспитанником пансиона, активно интересовался химией, проводя эксперименты по изготовлению пороха и бенгальских огней. Однажды, когда один из опытов закончился неудачно и привел к сильному взрыву, воспитатель сурово наказал его, отправив в карцер. На шею воспитанника была повешена черная доска с надписью «Великий химик». Эта характеристика оказалась пророческой.

В 1849 г. окончил Казанский университет, в котором впоследствии преподавал, а в 1860–1863 гг. был его ректором. С 1868 г. — профессор Петербургского университета. По свидетельству современников, был одним из лучших лекторов своего времени: образность языка, ясность мысли, логика изложения завораживали аудиторию. Выступал в роли популяризатора химии, читал общедоступные публичные лекции по химии (их посещение казанская публика иной раз предпочитала модным театральным постановкам).



А. М. Бутлеров — основоположник теории химического строения органических соединений, согласно которой свойства веществ определяются порядком связей атомов в молекулах и их взаимным влиянием. Первым (1864) объяснил явление изомерии. Провел большое число экспериментов, подтверждающих выдвинутую им теорию: синтезировал и установил строение третичного бутилового спирта, изобутана и изобутилена. Установил способность изобутилена к полимеризации и предсказал будущее полимеризации — «одной из самых замечательных синтетических реакций».

Открыв новый способ получения метилendiодида, получил и исследовал многочисленные его производные; впервые синтезировал гексаметилентетрамин (уротропин) и тример формальдегида (триоксиметилен).

Создатель крупнейшей российской школы химиков-органиков (бутлеровской школы), в которую вошли В. В. Марковников, Д. П. Коновалов, А. Е. Фаворский, А. М. Зайцев, Е. Е. Вагнер, Ф. М. Флавицкий и др.

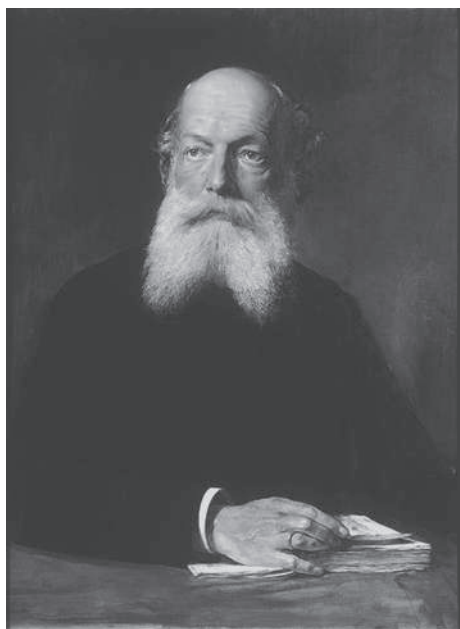
Активно занимался историей химии, автор книги «Введение к полному изучению органической химии» — первого в истории науки руководства, написанного на основе теории химического строения.

Интересовался вопросами биологии, сельского хозяйства, занимался садоводством и пчеловодством, а позднее разведением чая на Кавказе. Написанная им книга «Пчела, ее жизнь и главные правила толкового пчеловодства» выдержала более десяти переизданий.

Был основателем и главным редактором «Русского пчеловодного листка». Был одним из организаторов Русского общества акклиматизации животных и растений. Увлекался спиритизмом.

Смолоду отличался отменным здоровьем и большой физической силой — кочерга, изогнутая им в виде буквы «Б», долго хранилась в его химической лаборатории в Казани. Внезапно умер в возрасте 57 лет от заболевания кровеносных сосудов. Похоронен в семейной часовне на сельском кладбище несуществующей ныне деревни Бутлеровка, на берегу р. Камы.

ФРИДРИХ АВГУСТ КЕКУЛЕ ФОН ШТРАДОНИЦ (7 СЕНТЯБРЯ 1829 г. — 13 ИЮЛЯ 1896 г.)



Немецкий химик. Родился в Дармштадте в семье чиновника. Ученик и затем ассистент знаменитого Бунзена.

Еще в детстве проявлял высокие интеллектуальные способности и таланты — говорил на четырех языках, отлично писал, увлекался архитектурой. Начал изучать архитектуру в Гисенском университете, но, прослушав курс лекций Ю. Либиха в дармштадтском Высшем техническом училище, заинтересовался химией.

В 1849 г. начал изучение химии у Либиха. Степень доктора химии получил за работу об амилсерной кислоте. После окончания университета в 1852 г. уехал в Париж, где занимался химией у Ж. Дюма, А. Вюрца и Ш. Жерара. По возвращении в Германию основал небольшую химическую лабораторию в Гейдельберге. Был приват-доцентом в Гейдельбергском (1856–1858) и профессором в Гентском (1858–1865) университетах. С 1865 г. до

конца жизни занимал должность профессора Боннского университета, в котором некоторое время исполнял обязанности ректора.

Основные научные труды Кекуле посвящены теоретической химии — главной его заслугой стало создание теории валентности.

Предположение о том, что атомы химических элементов обладают способностью к «насыщению», была высказана в 1853 г. Э. Франкландом в результате изучения строения металлоорганических соединений. Развивая эту идею, в 1854 г. впервые высказал идею о «двухосновности» или «двухатомности» (термин «валентность» вошел в обиход позднее) серы и кислорода, а в 1857 г. разделил все элементы на

одно-, двух- и трехосновные; углерод был определен как четырехатомный элемент. В статье «О составе и превращениях химических соединений и о химической природе углерода» Кекуле обосновал четырехвалентность углерода в органических соединениях. В 1858 г. Кекуле (одновременно с шотландским химиком А. Купером) указал на способность атомов углерода образовывать цепи в результате насыщения своих «единиц родства». Это механистическое представление о соединении атомов в цепи с образованием молекул легло в основу теории химического строения.

В истории химии имя Кекуле связано прежде всего с установлением структуры молекулы бензола (структура Кекуле). Именно Кекуле высказал предположение, что молекула бензола имеет форму правильного шестиугольника, образованного шестью углеродными атомами, с которыми связаны шесть атомов водорода. Объединив представление об образовании цепей с учением о существовании кратных связей, он пришел к идее чередования в бензольном кольце простых и двойных связей (сходные структурные формулы предложил незадолго до этого И. Лешмиidt). Несмотря на то что эта теория сразу столкнулась с возражениями, она довольно быстро привилась в науке и практике. Концепция Кекуле открыла путь к установлению структуры многих циклических (ароматических) соединений. Для объяснения неспособности бензола присоединять галогеноводороды Кекуле в 1872 г. выдвинул осцилляционную гипотезу, согласно которой в бензоле простые и двойные связи постоянно меняются местами. Кекуле предсказал возможность существования трех изомеров (*орто*-, *мета*- и *пара*-) дизамещенных бензолов. В 1867 г. Кекуле опубликовал работу о пространственном расположении атомов в молекуле, где указывал, что связи углеродного атома могут не находиться в одной плоскости.

Экспериментальные работы Кекуле относятся к синтетической органической химии. Получил тиоуксусную и гликолевую кислоты. Синтезировал трифенилметан и антрахинон (совместно с А. Франшимоном). С целью проверки гипотезы о равноценности всех атомов водорода в бензоле получил его галоген-, нитро-, amino- и карбоксипроизводные; занимался также исследованиями ненасыщенных кислот и синтетических красителей.

Был президентом Немецкого химического общества в течение нескольких лет. Входил в число организаторов Международного конгресса химиков в Карлсруэ (1860). Весьма плодотворной была педагогическая деятельность Кекуле. Автор получившего широкую известность «Учебника органической химии» («*Lehrbuch der organischen Chemie*», 1859–1861). Воспитал учеников, ставших выдающимися химиками, среди них Л. Мейер, Я. Вант-Гофф, А. Байер и Э. Фишер.

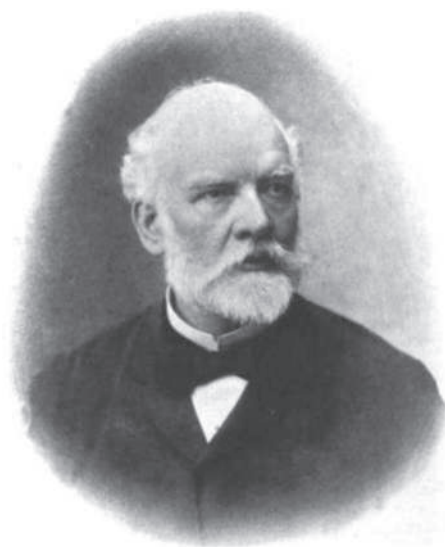
Трудился до самого преклонного возраста: проводил эксперименты, выступал с докладами. Умер во время эпидемии гриппа в Бонне в возрасте 66 лет.

В честь Кекуле был назван синтезированный в 1978 г. кекулен — углеводород, состоящий из 12 конденсированных бензольных колец в форме макроциклического шестиугольника.

ШАРЛЬ ФРИДЕЛЬ (12 МАРТА 1832 г. — 20 АПРЕЛЯ 1899 г.)

Французский химик-органик и минералог.

Родился в Страсбурге. Образование получил в Страсбургском университете. С 1876 г. был профессором Парижского университета.



Известен своими работами в области органического синтеза и кремнийсодержащих органических соединений. Впервые синтезировал такие органические соединения, как ацетофенон, молочная кислота (из бромпропионовой кислоты), изопропанол и глицерин (из ацетона), мелиссиновую и мезокамфорную кислоты. Осуществил превращение пинакона в пинаколин. Совместно с Дж. Крафтсом разработал (1877) метод алкилирования и ацилирования ароматических соединений соответственно алкил- и ацилгалогенидами в присутствии хлорида алюминия (реакция Фриделя — Крафтса). Исследовал органические соединения кремния; установил четырехвалентность кремния и титана, обнаружил сходство некоторых соединений кремния с соединениями углерода.

Получил искусственным путем кварц, тридимит, рутил, топаз и др.; изучал пирoeлектричество кристаллов.

С 1878 г. — член Парижской академии наук. Иностранный член-корреспондент Петербургской академии наук. Награжден медалью Дэви Лондонского Королевского общества (1880).

Умер в Монтобане в возрасте 67 лет.

АЛЕКСАНДР ПОРФИРЬЕВИЧ БОРОДИН (12 НОЯБРЯ 1833 г. — 27 ФЕВРАЛЯ 1887 г.)



Родился в Санкт-Петербурге. Из рода князей Имеретинских.

В своей деятельности одновременно сочетал три направления: музыку, химию и медицину. Известный композитор, профессор химии, академик Военно-медицинской академии, доктор медицины.

Автор более 40 научных работ по химии. Работал под руководством своего знаменитого соотечественника Н. Н. Зинина. Исследовал разнообразные органические реакции, в частности действие этилйодида на бензоиланилид и гидробензамид, брома на серебряные соли уксусной, масляной и валериановой кислот (реакция Бородина — Хундикера), изучал производные бензидина. Описал альдолъ и альдольную конденсацию. Работал над исследованием

свойств и путей синтеза фторсодержащих органических соединений, первым получил бензоилфторид.

Совершенствовал свои познания в области химии за границей — первоначально в Германии (Гейдельбергский университет), затем в Париже и Италии. В сентябре 1860 г. совместно с Зининым и Менделеевым участвовал в эпохальном международном конгрессе химиков в Карлсруэ. На конгрессе были приняты используемые и в настоящее время символы химических элементов, правила написания химических формул и уравнений химических реакций, а также понятия «атом» и «молекула».

На музыкальном поприще известен прежде всего как автор оперы «Князь Игорь», симфоний и романсов. Входил в состав «Могучей кучки», возглавляемой М. А. Балакиревым. По праву считается одним из основателей классических жанров симфоний и квартета в России. «Громадный и оригинальный талант» — сказано о композиторе Бородине великим Ференцем Листом.

Как общественный деятель Бородин активно работал в области женского образования в России.

Скоропостижно скончался от разрыва сердца в возрасте 53 лет. Был похоронен на Тихвинском кладбище Александро-Невской лавры Санкт-Петербурга.

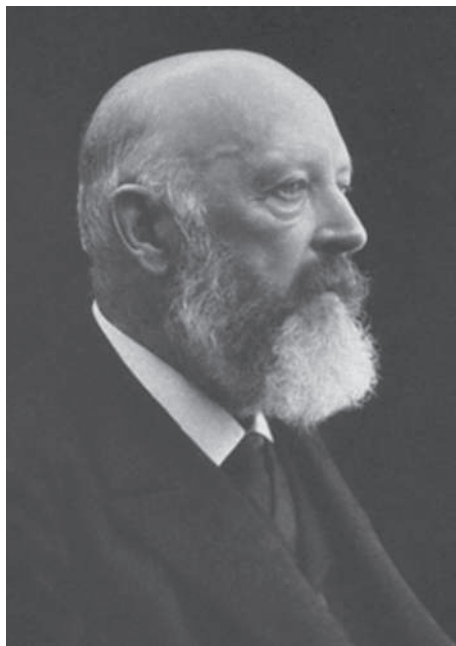
АДОЛЬФ ИОГАНН ФРИДРИХ ВИЛЬГЕЛЬМ ФОН БАЙЕР (31 ОКТЯБРЯ 1835 г. — 20 АВГУСТА 1917 г.)

Нобелевская премия по химии 1905 г.
«За заслуги в развитии органической химии и химической промышленности благодаря работам по органическим красителям и гидроароматическим соединениям».

Родился в Берлине в семье офицера прусской армии, автора научных работ по географии и преломлению света в атмосфере.

Обучался в Берлинском университете, где в течение двух лет изучал математику и физику. После года службы в армии стал студентом Гейдельбергского университета и приступил к изучению химии под руководством Роберта Бунзена. Первоначально занимался физической химией, но затем увлекся органической химией и стал работать у Фридриха Августа Кекуле. Провел исследования органических соединений мышьяка, за которые ему была присуждена докторская степень.

Звание приват-доцента приобрел в 1860 г. в Берлине; читал лекции по химии в Берлинской высшей технической школе, затем был назначен на кафедру химии Страсбургского университета. В 1875 г. занял должность профессора химии



в Мюнхенском университете, став преемником Юстуса фон Либиха. Проработал в Мюнхене свыше четырех десятилетий.

Области научных интересов: синтез красителей и алициклических соединений, стереохимия. Синтезировал и установил структуру красителя индиго. Ввел понятие *цис-транс*-изомерии.

Первого научного результата добился в 12-летнем возрасте, получив новую двойную соль — карбонат меди и натрия.

Исследовал простейшие мышьякорганические соединения (арсенметильные) еще во времена своей работы в лаборатории Р. Бунзена. Открыл барбитуровую кислоту и барбитураты.

Получил изатин (впервые выделенный в 1841 г. французским химиком О. Лораном) окислением индиго и предложил общий метод восстановления органических соединений цинковой пылью. Синтезировал индол, а затем и его производные сплавлением *о*-нитрокоричной кислоты с гидроксидом калия (совместно с немецким химиком А. Эммерлингом провел конденсацию аммиака с ацетальдегидом, получил пиколины и коллидины). Восстановил нафталин до тетрагидронафталина и мезитилен до тетрагидромезитилена. Совместно с Г. Каро синтезировал индол из этиланилина. Открыл индофениловую реакцию — появление синего окрашивания при смешивании бензола с изатином в присутствии концентрированной серной кислоты.

Осуществил синтез индиго из динитрофенилдиацетилена и предложил его структурную формулу. Эти исследования положили начало развитию промышленного производства синтетического индиго. Получил инден из *о*-ди(бромметил)бензола и натриймалонового эфира, терефталевую кислоту и геометрические изомеры гексагидрофталевой кислоты.

В 1885 г. установил зависимость стабильности углеводородных циклов от величины углов между углерод-углеродными связями (теория напряжения). В 1887 г. экспериментально доказал идентичность всех углеродных атомов в бензоле и предложил (одновременно с Г. Армстронгом) центрическую формулу бензола. Ввел в структурную теорию понятие о *цис-транс*-изомерии и показал ее наличие в ряду терпенов.

Создал и возглавил научную школу немецких химиков-органиков. Среди его учеников были Г. Виланд, К. Гребе, К. Либерман, В. Майер, Э. Фишер, Э. Бухнер и др.

В 1885 г. в связи с 50-летием и в знак признания его заслуг перед Германией ученому был пожалован наследственный титул, давший право ставить частицу «фон» перед фамилией. В число наград, полученных Байером, входила медаль Дэви, присужденная Лондонским королевским обществом. Он был членом Берлинской академии наук и Германского химического общества. В 1903 г. стал первым ученым, награжденным медалью Либиха.

В 1905 г. Байеру была присуждена Нобелевская премия по химии «за заслуги в развитии органической химии и химической промышленности благодаря работам по органическим красителям и гидроароматическим соединениям». С 1911 г. Общество немецких химиков присуждает премию и памятную медаль имени Адольфа фон Байера (Adolf-von-Baeyer-Preis).

Последние годы жизни ученого были омрачены начавшейся Первой мировой войной. 20 августа 1917 г. Адольф Байер умер в своем загородном доме на Штарнбергском озере неподалеку от Мюнхена в возрасте 81 года.

ВЛАДИМИР ВАСИЛЬЕВИЧ МАРКОВНИКОВ
(25 ДЕКАБРЯ 1837 г. — 11 ФЕВРАЛЯ 1904 г.)

Русский химик. Родился в селе Черно-речье Балахнинского уезда Нижегородской губернии в семье офицера — поручика Белевского егерского полка. Вскоре после рождения был перевезен в имение отца — село Ивановское Княгининского уезда Нижегородской губернии, где и прошло его детство.

Учился в Нижегородском дворянском институте, в 1856 г. поступил на Камеральное отделение юридического факультета Казанского университета. Одновременно посещал лекции Бутлерова по химии, прошел практикум в его лаборатории. По окончании университета по рекомендации Бутлерова был оставлен на должности лаборанта в университетской химической лаборатории.

В 1865 г. получил степень магистра и с целью подготовки к профессорской деятельности был направлен на два года в Германию, где работал в лабораториях А. Байера, Р. Эрленмейера и Г. Кольбе. Во время командировки посетил Всемирную выставку 1867 г. в Париже.

В 1867 г. вернулся в Казань, был избран доцентом по кафедре химии и начал преподавательскую деятельность.

В 1869 г. защитил докторскую диссертацию и был избран профессором. В 1871 г. вместе с группой других ученых в знак протеста против увольнения профессора П. Ф. Лесгафта ушел из Казанского университета и переехал в Одессу, где работал в Новороссийском университете. В 1873 г. получил место профессора в Московском университете.

Научные интересы ученого распространялись на несколько областей: развитие теории химического строения, органический синтез и нефтехимия. Впервые показал существование изомерии среди жирных кислот на примере *n*-масляной и изо-масляной кислот.

Посвятил вопросам изомерии свою магистерскую диссертацию «Об изомерии органических соединений» (1865). В докторской диссертации «Материалы по вопросу о взаимном влиянии атомов в химических соединениях» (1869) развил учение А. М. Бутлерова и на основании обширного экспериментального материала вывел ряд закономерностей, касающихся зависимости направления реакций замещения, отщепления, присоединения по двойной связи и изомеризации от химического строения (в частности, правило Марковникова). Показал особый характер кратных связей в непредельных соединениях. Совместно с Г. А. Кре-стовниковым впервые осуществил синтез циклобутандикарбоновой кислоты.



Впервые получил суберон — циклический кетон с семью атомами углерода в цикле (циклогептанон).

Заложил основы нефтехимии как самостоятельной науки. С начала 1880-х гг. занимался изучением состава кавказской нефти, в результате чего открыл новый класс соединений, названных им нафтенами. Впервые активно использовал при изучении нефти химические методы исследования (действие галогенов, азотной и серной кислот, окислителей и др.). Выделил из нефти ароматические углеводороды и обнаружил их способность к образованию с углеводородами других классов, не разделяемых перегонкой смесей, позднее названных азеотропными. В 1900 г. Международный нефтяной конгресс присудил Марковникову золотую медаль за исследование нефти.

Впервые изучил нафтилены, открыл превращение циклопарафинов в ароматические углеводороды при участии бромистого алюминия как катализатора; синтезировал многие нафтенy и парафины с разветвленной цепью. Показал, что температура замерзания углеводорода характеризует степень его чистоты и однородности. Доказал существование циклов с числом атомов углерода от 3 до 8 и описал взаимные изомерные превращения циклов в сторону как уменьшения, так и увеличения числа атомов в кольце.

Занимался общественной деятельностью. Активно выступал за развитие отечественной химической промышленности, за распространение научных знаний и тесную связь науки с промышленностью. Большое значение имеют его труды по истории науки; он, в частности, доказал приоритет А. М. Бутлерова в создании теории химического строения. По его инициативе был издан «Ломоносовский сборник» (1901), посвященный истории химии в России. Был одним из учредителей Русского физико-химического общества (1868).

В годы Русско-турецкой войны (1877–1878) первым поставил вопрос о необходимости дезинфекции госпиталей, санитарных поездов, казарм и учредил специальный склад дезинфицирующих средств для нужд армии, которым сам же и заведовал. Был командирован в действующую армию и непосредственно руководил дезинфекционными работами в госпиталях. Составил специальную инструкцию, которая широко использовалась в практике дезинфекции. Во время одной из инспекционных поездок в Курский госпиталь заразился и тяжело заболел тифом. Решительно отказался от вознаграждения в 400 рублей золотом в месяц — сумма, которая полагалась всем профессорам, командированным на театр военных действий.

Во время «ветлянской чумы» (эпидемии чумы в казачьей станице Ветлянская в 1878 г.) издал популярные брошюры «Чума в России» и «Общедоступное руководство к дезинфекции», а во время холерной эпидемии произвел около 50 анализов разных сортов русского дегтя, в поисках замены им привозной карболовой кислоты.

Провел обширные исследования соляных озер на юге России. В 1881 и 1884 гг. посещал соляные озера Астраханской губернии с целью изучения положения русской соляной промышленности (первый раз — по собственной инициативе, второй — по поручению Министерства государственных имуществ). Итогом путешествия стала статья «Поездка в Астраханскую губернию и на Кавказ для исследования горьких и соляных озер» (1883).

Плодотворная педагогическая деятельность ученого выразилась в создании знаменитой «марковниковской» школы химиков. Оборудовал в Московском университете лабораторию, ставшую экспериментальным центром подготовки хими-

ков-органиков. Это была первая русская лаборатория, открывшая свои двери женщинам. Ученицей Марковникова была первая русская женщина, удостоенная докторской степени, — Ю. В. Лермонтова. Методика обучения в лаборатории по тем временам была довольно своеобразной. Марковников был активным сторонником первостепенности самостоятельной работы студентов и молодых научных работников: «Следует пускать студента на глубокое место: кто выплывает, значит, будет толк». Студентам поручалось самостоятельно анализировать литературные данные, используя иностранную химическую литературу, и принимать самостоятельные решения при выполнении заданий своего руководителя.

Учениками Марковникова были многие ученые-химики с мировым именем: М. И. Коновалов, Н. М. Кижнер, И. А. Каблуков и др.

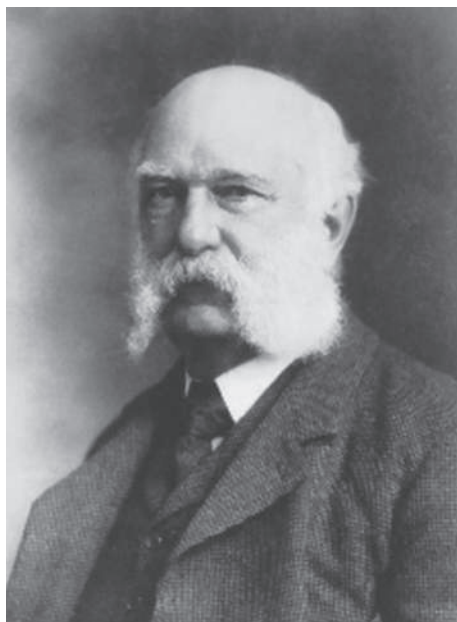
Умер в возрасте 66 лет. Похоронен на Ваганьковском кладбище в Москве.

ДЖЕЙМС МЕЙСОН КРАФТС (8 МАРТА 1839 г. — 20 ИЮНЯ 1917 г.)

Американский химик. Родился в Бостоне. Его отец был широко известным городским торговцем и производителем шерстяных тканей, мать — дочерью знаменитого юриста и политического деятеля.

Учился в Гарвардском университете. В 1859–1860 гг. изучал горное дело и металлургию в Гарварде и во Фрейбергской горной академии. В 1860 г. — ассистент Р. Н. Бунзена в Гейдельбергском университете; в 1861–1865 гг. работал у Ш. А. Вюрца в Высшей медицинской школе в Париже и Ш. Фриделя в Страсбургском университете. Фридель и Крафц стали близкими друзьями и соратниками, участниками совместных научных исследований в последующие годы. С 1866 г. — профессор Корнеллского университета. В 1870–1874 гг., а затем с 1891 г. работал в Массачусетском технологическом институте, в 1874–1891 гг. — в Высшей горной школе в Париже. С 1898 г. в течение двух лет выполнял обязанности ректора Массачусетского технологического института. За время пребывания на этой должности содействовал повышению уровня технического оснащения лабораторий для обучения и научных исследований.

Основные работы относятся к органической химии. В 1877 г. совместно с Фриделем разработал метод синтеза ароматических углеводородов и их производных — реакцию алкилирования и ацилирования ароматических соединений соответственно алкил- и ацилгалогенидами в присутствии хлорида алюминия (реакция Фриделя — Крафца). Исследовал кремнийорганические соединения, установил четырехвалентность титана и кремния. Внес большой вклад в термометрию и катализ.



Член Американской академии искусств и наук (с 1867 г.). Член Национальной АН США (с 1872 г.). Кавалер ордена Почетного легиона (1885). Награжден медалью Румфорда Американской академии искусств и наук «За достижения в области высокотемпературной термометрии и точное определение новых контрольных точек в термометрической шкале» (1911).

По воспоминаниям современников, отличался честностью, справедливостью, точностью формулировок, последовательностью. В отношениях с коллегами всегда был ровным и спокойным. С пониманием относился к иным точкам зрения. Среди студентов прослыл справедливым экзаменатором, всегда объективно оценивающим их знания. Для младших коллег, которые часто обращались в его лабораторию за советом, было большим удовольствием поговорить с ним и на отвлеченные темы, он всегда щедро делился с молодыми многолетним опытом и знаниями. Его любили не только коллеги и ученики, но и все, кто с ним работал (вплоть до механиков и уборщиков). Всегда проявлял глубочайшее сострадание к тем, кто попадал в беду.

Был женат, имел четырех дочерей. Умер в Риджфилде (Коннектикут, США) после продолжительной болезни в возрасте 78 лет.

АЛЕКСАНДР МИХАЙЛОВИЧ ЗАЙЦЕВ (2 ИЮЛЯ 1841 г. — 1 СЕНТЯБРЯ 1910 г.)



Русский химик. Родился в Казани. Отец занимался чайной торговлей. Ученик А. М. Бутлерова.

Изучал юриспруденцию на юридическом факультете Казанского университета. Однако, прослушав блестящие лекции только что вернувшегося из-за границы молодого профессора А. М. Бутлерова, увлекся химией и после окончания университета отправился в Европу совершенствовать свои знания по химии. Работал в Марбурге в лаборатории известного химика Г. Кольбе, где выполнил работу «О диамидосалициловой кислоте». В 1864–1865 гг. Зайцев работал в Париже в лаборатории А. Вюрца. За работу «Об окисях тиозифиров» Лейпцигский университет присудил ему степень доктора философии.

В 1865 г. возвратился в Казань. В течение года работал практикантом в лаборатории Бутлерова, а затем был прикомандирован к ней и по поручению Бутлерова

руководил практическими занятиями студентов по качественному анализу.

Своими исследованиями в области органической химии является прямым продолжателем своего учителя — А. М. Бутлерова. Область его научных интересов — органический синтез. Существенно дополнил органическую химию новыми приемами экспериментальной работы, выработкой новых оригинальных («зайцев-

ских») методов получения органических соединений различных классов. Изучал свойства и пути синтеза непредельных соединений, первичных, вторичных и особенно третичных (предельных и непредельных) спиртов, высших непредельных кислот, получаемых из них оксикислот, а также некоторых предельных кислот. Разработал общий способ получения первичных спиртов восстановлением хлорангидридов жирных кислот амальгамой натрия. Предложил новый путь синтеза третичных спиртов из кетонов, открыл новый класс органических соединений — лактоны, первым синтезировал бутиролактон.

В 1867 г. Зайцев защитил диссертацию на тему «О действии азотной кислоты на некоторые органические соединения двухатомной серы» и получил степень магистра химии. Через два года он стал доцентом. В 1870 г. блестяще защитил докторскую диссертацию «О новом способе превращения жирных кислот в соответствующие им алкоголи». Тогда же Зайцев был утвержден в должности экстраординарного, а через год — ординарного профессора по кафедре органической химии и занимал эту должность до конца своих дней.

Обобщая результаты своих исследований, сформулировал правило, согласно которому отщепление галогеноводородных кислот от алкилгалогенидов или воды от спиртов происходит таким образом, что вместе с галогеном или гидроксилом уходит водород от наименее гидрогенизированного соседнего атома углерода (правило Зайцева).

В течение ряда лет Зайцева избирали членом совета отделения химии Русского физико-химического общества. Создал свою научную школу. В числе учеников А. М. Зайцева были Е. Е. Вагнер, А. Е. Арбузов, С. Н. Реформатский, А. Н. Реформатский, И. И. Канонников и др.

Умер в Казани в возрасте 69 лет.

КАРЛ ГРЕБЕ

(24 ФЕВРАЛЯ 1841 г. — 19 ЯНВАРЯ 1927 г.)

Немецкий химик-органик, ученик Р. Бунзена. Родился во Франкфурте-на-Майне. Образование получил в Гейдельбергском университете. Ассистировал А. Байеру в Берлинской академии ремесел. Был профессором Кенигсбергского, а позднее Женевского университета.

Область научных интересов — химия ароматических соединений. Совместно с К. Либерманом впервые получил антрацен восстановлением природного ализарина цинковой пылью. Экспериментальным путем доказал правильность структуры нафталина, предложенной Э. Эрленмейером. Выделил из каменноугольной смолы карбазол и фенантрен, а позднее синтезировал фенантрен совместно с И. Глязером и установил его строение. Впервые показал, что



углеводороды с конденсированными ядрами — нафталин, антрацен и др. — следует относить к классу ароматических углеводородов.

Впервые синтезировал ализарин из антрацена. Совместно с К. Либерманом и Г. Каро разработал промышленный способ производства ализарина — важного полупродукта в синтезе красителей, получаемого прежде из природного сырья.

Открыл (совместно с Ф. Ульманом) реакцию получения карбазолов путем термического расщепления бензотриазолов (реакция Гребе — Ульмана).

Обнаружил хромофорные свойства азогруппы.

Являлся президентом Немецкого химического общества. Подробно описал развитие органической химии в период 1770–1880 гг. в своей книге «История органической химии», вышедшей в свет в 1920 г.

Умер во Франкфурте-на-Майне в возрасте 85 лет.

НИКОЛАЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ МЕНШУТКИН (24 ОКТЯБРЯ 1842 г. — 5 ФЕВРАЛЯ 1907 г.)



Русский химик. Родился в Петербурге.

Учился на реальном отделении Главного немецкого училища Петришуле с 1853 по 1857 гг. В 1858 г. поступил в Петербургский университет на естественное отделение физико-математического факультета.

После окончания университета работал в Тюбингенском университете у А. Штрекера, в парижской Высшей медицинской школе у Ш. А. Вюрца, в Магбургском университете у А. В. Г. Кольбе.

В 1865–1902 гг. преподавал в Петербургском университете (с 1869 г. — профессор), был деканом металлургического отделения Петербургского политехнического института до 1906 г., после чего оставался ординарным профессором до конца жизни.

Научные труды относятся к областям органической и физической химии. Впервые применил принципы структурной химии для определения строения неорганических соединений в своей магистерской диссертации «О водороде фосфористой кислоты, неспособном к замещению металлом».

Исследовал скорости химических превращений органических соединений; особый интерес представляют его работы в области этерификации спиртов и омыления эфиров.

С 1877 по 1897 г. установил ряд структурно-кинетических закономерностей, определяющих влияние строения спиртов и карбоновых кислот на скорость и предел реакции этерификации. В 1877–1879 гг. им было установлено, что легче всего этерифицируются первичные спирты, а наиболее трудно — третичные; показал, что эти результаты применимы в качестве критерия для разграничения изомерных первичных, вторичных и третичных спиртов.

Изучая термическое разложение третичного амилацетата, установил, что образующаяся в результате уксусная кислота ускоряет реакцию, что стало классическим примером автокатализа. Обнаружил влияние разбавления на скорость реакции. Эти работы Меншуткина стали основой для классической химической кинетики. В 1886–1889 гг. установил влияние природы растворителя и температуры на процессы образования и разложения аминов и амидов кислот. В 1890 г. открыл реакцию алкилирования третичных аминов алкилгалогенидами с образованием четвертичных аммониевых солей (реакция Меншуткина), установил каталитическое действие растворителей в реакциях этерификации и солеобразования.

Был одним из инициаторов (вместе с А. А. Воскресенским, Н. Н. Зининым и Д. И. Менделеевым) основания в 1868 г. Русского химического общества, был его делопроизводителем (1868–1891) и первым редактором «Журнала РХО» (1869–1900). В марте 1869 г. на заседании Русского химического общества доложил от имени Менделеева его периодический закон — периодическую систему элементов. Стал инициатором преподавания аналитической химии как самостоятельной дисциплины. Написал учебник «Аналитическая химия» (1871), выдержавший 16 изданий (16-е издание в 1931 г.); автор первого в России оригинального труда по истории химии «Очерк развития химических воззрений» (1888). Под руководством Меншуткина были построены и оборудованы химические лаборатории Петербургского университета (1890–1894) и Политехнического института (1901–1902). За свои работы по химической кинетике в 1904 г. был удостоен Ломоносовской премии.

Умер в Санкт-Петербурге в возрасте 64 лет.

ОТТО ВАЛЛАХ

(27 МАРТА 1847 г. — 26 ФЕВРАЛЯ 1931 г.)

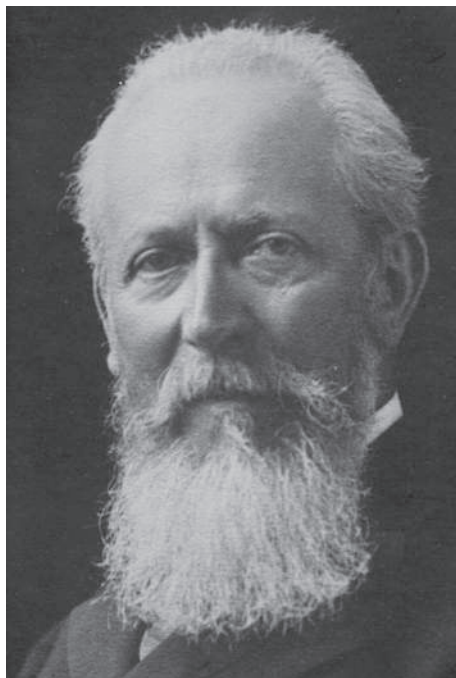
Нобелевская премия по химии 1910 г. «В знак признаний его достижений в области развития органической химии и химической промышленности, а также за то, что он первым осуществил работу в области алициклических соединений».

Немецкий химик-органик. Родился в Кенигсберге в семье прусского служащего.

Образование получил в Геттингенском университете. Изучал химию у Фридриха Велера. В 1869 г. защитил докторскую диссертацию.

С 1873 г. приват-доцент, а с 1876 г. профессор в Боннском университете, затем работал в Геттингенском университете (1889–1915).

В течение короткого времени работал ассистентом у Августа фон Гофмана в Берлинском университете. В 1870 г. стал ассистентом известного немецкого химика



Ф. А. Кекуле в Боннском университете. В этом же году, во время Франко-прусской войны, был призван на военную службу. После окончания работал химиком в берлинской фирме Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation (позднее — AGFA). Вернулся в Боннский университет в 1872 г. — сначала в качестве ассистента лаборатории органической химии, а позднее занял должность лектора. В 1876 г. был назначен экстраординарным профессором (адъюнкт-профессором), а в 1879 г. возглавил кафедру фармакологии.

Область научных интересов — химия терпенов. Начал работы в этой области в 1884 г., руководствуясь мыслью, что многие природные эфирные масла состоят из смесей однотипных углеводов, не поддающихся разделению дробной перегонкой. Действуя на природные терпены разными реактивами (HCl, HBr, N₂O₃, N₂O₄, NOCl), получил хорошо кристаллизующиеся продукты присоединения к терпенам, что позволило произвести их разделение. Открыл и изучил ряд соединений класса терпенов (лимонен, фелландрен, терпинеол, фенхон, метилгептанон, терпинолен и др.), а также указал на генетическую связь терпенов с изопреном.

Подробно описал реакции превращения одного терпена в другой, а также реакции получения их химических производных. Определил терпены как особый класс алициклических соединений. Открыл реакцию восстановительного аминирования альдегидов и кетонов первичными и вторичными аминами и муравьиной кислотой.

Полученные результаты имели большое практическое значение для развития промышленного производства эфирных масел и душистых веществ.

В 1889 г. принял кафедру в Геттингенском университете, которой когда-то заведовал Велер, став таким образом во главе университетского Химического института. В Геттингене изучал оптические свойства терпенов и в то же время занимался исследованием спиртов, кетонов и политерпенов.

В 1910 г. получил Нобелевскую премию по химии «в знак признаний достижений в области развития органической химии и химической промышленности, а также за работу в области алициклических соединений». Представляя лауреата от имени Шведской королевской академии наук, Оскар Монтелиус отметил: «Алициклический ряд приобрел с середины 80-х гг. такое значение, что выступает как равный по сравнению с тремя другими основными рядами в органической химии. Валлах внес в это больший вклад, чем любой другой ученый-исследователь».

Уйдя в 1915 г. в отставку из Геттингенского университета, в течение последующих 20 лет продолжал вести химические исследования, публиковал статьи, принимал участие в научных конференциях. На одной из таких конференций, состоявшейся в Геттингене в 1928 г., с ним познакомился Леопольд Ружичка. Он был поражен «ясными голубыми глазами, сверкавшими на удивительно прекрасном и мудром лице» старого химика. Позднее Ружичка говорил: «Высшим идеалом Валлаха была не теория, не формула, а тщательно и ответственно проведенный эксперимент».

Среди многочисленных наград были почетные дипломы Манчестерского и Лейпцигского университетов, Брауншвейгского технологического института, Германский имперский орден Орла (1911), медаль Дэви, присуждаемая Лондонским королевским обществом (1912), а также Германский королевский орден Короны (1915).

Никогда не был женат. Умер в Геттингене, Германия, в возрасте 83 лет.

ФЛАВИАН МИХАЙЛОВИЧ ФЛАВИЦКИЙ
(18 ЯНВАРЯ 1848 г. — 1 НОЯБРЯ 1917 г.)

Родился в городе Усмани Тамбовской губернии (ныне Липецкая область) в семье смотрителя уездного училища.

Учился в Харьковском университете на физико-химическом отделении физико-математического факультета. В 1869 г. защитил диссертацию «Об удельных объемах тел жидких и твердых».

В сентябре 1870 г. поступил в Горный институт, однако принял окончательное решение специализироваться в области химии и покинул его стены. С октября 1870 г. начал работать в Петербурге, в университетской лаборатории А.М. Бутлерова. В то же самое время выдержал экзамен на степень магистра химии в Харьковском университете и там же получил звание приват-доцента.



По рекомендации Бутлерова в 1873 г. поступил на службу в Казанский университет в качестве хранителя музея при химической лаборатории. Получив степень магистра за диссертацию «Об изомерии амиленов из амильного алкоголя брожения», был избран доцентом химии на медицинском факультете, где преподавал студентам-медикам аналитическую химию. В 1881 г. получил степень доктора за диссертацию «О некоторых свойствах терпенов и их взаимных отношениях». Три года спустя был избран экстраординарным профессором и с этого времени преподавал неорганическую и физическую химию на физико-математическом факультете, состоя последовательно с 1888 г. ординарным, с 1899 г. заслуженным и, наконец, за выслугой 30 лет, с 1901 г. сверхштатным профессором.

Основываясь на теории химического строения Бутлерова, исследовал структуры и свойства непредельных углеводородов, спиртов, терпенов, эфирных масел. Изучал природные смолы хвойных деревьев. Получил «амилен Флавицкого», которому приписал строение изопропилэтилена, а соответствующему спирту — структуру метилизопропилкарбинола. Сформулировал правило, согласно которому наиболее устойчивой формой изомерных углеводородов является та, которая содержит наибольшее число метильных групп, например из пентанов — тетраметилметан (правило Флавицкого).

Разделил терпены на два типа: «двухатомные» и «четырёхатомные», что соответствует современной классификации терпенов на моно- и бициклические, и исследовал их взаимопревращения. Впервые осуществил стереохимические превращения лимоненов. Предложил способ определения числа изомеров предельных одноатомных спиртов.

В области неорганической химии Флавицкому принадлежат исследования химического взаимодействия веществ в твердом состоянии, которые, с одной стороны, привели его к разработке нового метода качественного химического анализа (1901),

а с другой стороны, к установлению закономерностей в составе и температурах плавления криогидратов и эвтектических сплавов.

В 1907 г. был избран членом-корреспондентом Академии наук.

Скончался 1 ноября 1917 г. в возрасте 69 лет в Казани.

МИХАИЛ ГРИГОРЬЕВИЧ КУЧЕРОВ (3 ИЮНЯ 1850 г. — 26 ИЮНЯ 1911 г.)



Русский химик-органик. Родился в имении отца под Полтавой.

Образование получил в полтавской военной гимназии и Михайловском артиллерийском училище, из которого ранее окончания курса перешел в Петербургский земледельческий институт (с 1877 г. — лесной, ныне — Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет им. С.М. Кирова), где изучал химию у профессоров А.Н. Энгельгардта и Н.Н. Соколова. Окончил институт в 1871 г. кандидатом сельского хозяйства и был оставлен при химической лаборатории института лаборантом. Преподавал аналитическую химию и проводил лабораторные занятия студентов в качестве ассистента профессора П.А. Лачинова. В 1891 г. был избран по конкурсу доцентом, а затем — профессором.

Область научных интересов: органический синтез. Опубликовал около 30 на-

учных работ. Получил дифенил и некоторые его производные. Исследовал условия получения ацетилена из бромвинила.

Главным достижением является открытие реакции каталитической гидратации ацетиленовых углеводородов с образованием карбонильных соединений, в частности превращения ацетилена в ацетальдегид в присутствии солей ртути (реакция Кучерова). Реакция имеет важное практическое значение, так как лежит в основе промышленного способа получения ацетальдегида и уксусной кислоты. Однако замечательное открытие не было внедрено в производство в России, тогда как в Англии и Германии уже в начале XX в. начали синтетически получать уксусную кислоту по методу Кучерова.

В 1885 г. за это открытие был удостоен премии Русского физико-химического общества им. Н. Н. Соколова — 500 рублей.

Позднее установил, что гидратацию ацетилена можно проводить в присутствии других солей — солей кадмия, магния и цинка, но при нагревании до 150°C. Результаты этих исследований опубликовал в своем последнем научном труде в 1909 г.

Провел ряд удачных исследований прикладного характера в области сельского хозяйства. Разработал способ определения сивушного масла в спиртах, за что был

премирован Министерством финансов. Способ был принят в акцизной практике в качестве официального. Совершенствовал способы очистки спиртов, проводил исследования по определению примесей в спирте-сырце. В 1873 г. провел аналитическое исследование состава разного вида съедобных грибов и исследовал степень их питательности в зависимости от способа их приготовления и консервирования (соления, маринования и т. п.).

В 1893 г. вошел в число членов Технического комитета Министерства финансов при департаменте неокладных доходов. Заведовал с 1897 г. центральной химической лабораторией того же министерства. В 1895 г. был командирован в Англию, Францию и Австрию с целью ознакомления с методами борьбы с фальсификацией виноградных вин и пищевых продуктов. Организовал комплексную проверку русских виноградных и плодовых вин, а затем опубликовал сводки многочисленных результатов в виде приложения к изданию «Труды Технического комитета» за 1895 г., а также издал отдельным томом.

Русское физико-химическое общество учредило в 1915 г. премию им. М. Г. Курчова для начинающих исследователей-химиков.

Был блестящим лектором. Лекции отличались логикой изложения, четкими выводами, увлекательным и живым стилем изложения. По оценкам художника Бенуа, неплохо рисовал. Хорошо пел и обладал прекрасной музыкальной памятью и слухом, что позволяло ему почти целиком воспроизводить сольные партии ряда опер. Он очень любил молодежь и пользовался ее любовью. На попечении ученого было пятеро детей (больная туберкулезом жена рано умерла).

Покинул Лесной институт за выслугой лет в 1910 г. Умер в Санкт-Петербурге в возрасте 61 года.

ЛЮДВИГ РАЙНЕР КЛАЙЗЕН (14 ЯНВАРЯ 1851 г. — 5 ЯНВАРЯ 1930 г.)

Немецкий химик-органик. Родился в Кельне.

Учился сначала в Боннском университете у Ф. А. Кекуле, затем в Геттингенском университете у Ф. Велера. Затем вернулся в Бонн, где в 1875 г. получил степень доктора философии и стал ассистентом Ф. А. Кекуле. В 1890–1897 гг. преподавал в Высшем техническом училище в Ахене, с 1897 г. — профессор в Кильском и с 1904 г. — в Берлинском университете, где сотрудничал с Э. Фишером. В 1907–1926 гг. работал в собственной частной лаборатории в Бад-Годесберге.

Основные работы посвящены органическому синтезу, изучению изомерии и таутомерии.

В 1887 г. открыл реакцию диспропорционирования альдегидов с образованием



сложных эфиров — получение β -кето- (или β -альдегидо-) эфиров конденсацией одинаковых либо различных сложных эфиров в присутствии слабых оснований в качестве основного катализатора, названную его именем (сложноэфирная конденсация Клайзена).

В 1890 г. разработал метод получения коричных кислот конденсацией ароматических альдегидов с эфирами карбоновых кислот под действием металлического натрия.

В 1893 г. предложил использовать для перегонки под вакуумом особую колбу, которая до сих пор широко применяется в лабораторной практике (колба Клайзена).

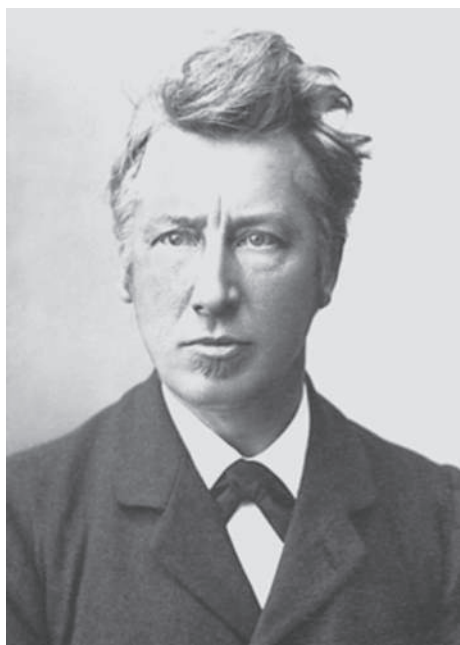
Изучал (1896–1905) таутомерные превращения ацетоуксусного эфира (кетонольная таутомерия), что содействовало дальнейшему развитию теоретической органической химии.

В 1912 г. открыл перегруппировку аллиловых эфиров фенолов в соответствующие аллилзамещенные фенолы (перегруппировка Клайзена).

Осуществил ряд органических синтезов, в том числе синтезы изатина, производных пиразола и изоксазола, оксиметиленовых производных ацетоуксусного и малонового эфиров.

Умер в Бад-Годесберге (Германия).

ЯКОБ ГЕНДРИК ВАНТ-ГОФФ (30 АВГУСТА 1852 г. — 1 МАРТА 1911 г.)



Нобелевская премия по химии 1901 г.
«В знак признания огромной важности открытия законов химической динамики и осмотического давления в растворах».

Голландский химик. Родился в Роттердаме в семье врача. По настоянию родителей изучал инженерное дело в Политехнической школе в Делфте, некоторое время работал на сахарном заводе. Продолжил образование в Лейденском и Боннском (у Ф. А. Кекуле) университетах, Высшей медицинской школе в Париже (у Ш. А. Вюрца) и Утрехтском университете. С 1876 г. работал в Ветеринарной школе в Утрехте, в 1878–1896 гг. — профессор Амстердамского, в 1896–1911 гг. — Берлинского университетов.

Вклад в развитие химической науки невозможно переоценить. Один из основоположников физической химии и стереохимии. Сформулировал теорию пространственного расположения атомов в молекулах органических соединений, лежащую в основе современной стереохимии. Выдвинул идеи о направленности единиц сродства атома углерода по углам те-

тетраэдра, о наличии двух стереоизомеров у соединения, содержащего атом углерода с четырьмя разными заместителями, и о реберном соединении тетраэдров при наличии двойной связи. Предсказал изомерию соединений с кумулированными кратными связями. Вывел правило, по которому молекулярное вращение соединения с несколькими асимметрическими центрами представляет собой алгебраическую сумму долей молекулярных вращений асимметрических центров, так называемых ротофоров (принцип оптической аддитивности Вант-Гоффа).

Исследовал кинетику реакций и химическое сродство. Предложил классификацию химических реакций. Установил зависимость скорости реакции от температуры (правило Вант-Гоффа). Вывел одно из основных уравнений химической термодинамики — уравнение изохоры, выражающее зависимость константы равновесия от температуры и теплового эффекта, а также уравнение химической изотермы, выражающее зависимость химического сродства от константы равновесия реакции при постоянной температуре. Сформулировал основные постулаты химической кинетики в своей работе «Очерки химической динамики». Впервые предложил оценивать реакционную способность веществ с помощью константы скорости реакций.

Заложил основы количественной теории разбавленных растворов, предположив, что растворенные вещества аналогичны веществам в газообразном состоянии и что к разбавленным растворам могут быть применены газовые законы (включая закон Авогадро). Вывел закон осмотического давления (закон Вант-Гоффа). Распространил свои представления о растворах на однородные твердые смеси, заложив основы теории твердых растворов. Распространил аналогию между полиморфными превращениями и переходом из одного агрегатного состояния в другое на двойные соли.

Занимался анализом океанических соляных отложений в Стасфурте, проблемами биохимии, в частности изучением биокатализаторов — ферментов.

Был награжден медалью Дэви Лондонского королевского общества и медалью Гельмгольца Прусской академии наук. Был членом Нидерландской королевской и Прусской академий наук, Британского и Американского химических обществ, американской Национальной академии наук и Французской академии наук. Вант-Гоффу были присвоены почетные степени Чикагского, Гарвардского и Йельского университетов. Иностранный член-корреспондент Петербургской академии наук (с 1895 г.).

Через всю свою жизнь пронес живой интерес к философии, природе, поэзии.

Умер от туберкулеза легких в возрасте 58 лет в Германии, в Стеглице (теперь это часть Берлина).

ЭМИЛЬ ГЕРМАН ФИШЕР (9 ОКТЯБРЯ 1852 г. — 15 ИЮЛЯ 1919 г.)

Нобелевская премия по химии 1902 г. «За эксперименты по синтезу веществ с сахаридными и пуриновыми группами».

Родился в Ойскирхене, близ Кельна, в семье преуспевающего коммерсанта.

Учился в Боннском, а затем в Страсбургском университете, где под влиянием молодого профессора Адольфа фон Байера заинтересовался химией. Активно занялся химическими исследованиями. Окончив университет в 1874 г., был оставлен при университете на преподавательскую должность. В 1875 г. перешел в Мюнхенский



университет, где получил первый значимый научный результат — осуществил синтез фенилгидразина, который был им применен как качественный реактив на альдегиды и кетоны, а впоследствии использован для идентификации моносахаридов. В 1879 г. стал профессором химии. Двумя годами позже был назначен профессором в университете в Эрлангене.

Изучал строение пуриновых соединений, результаты легли в основу последующих синтезов многих веществ (кофеина, теобромина и др.). С 1882 по 1884 г. проводил фундаментальные исследования углеводов: определение состава и структуры, разработка номенклатуры. В 1883 г. разработал метод получения индолов из арилгидразинов и альдегидов либо кетонов внутримолекулярной конденсации их арилгидразонов в присутствии кислот (реакция Фишера).

В 1888 г. был приглашен на должность профессора химии в университет в Вюрцбурге. В 1890 г. синтезировал маннозу, фруктозу и глюкозу.

В 1892 г. перешел в университет в Берлине, где и проработал до самой смерти в 1919 г. Работал над применением ферментов для синтеза химических соединений, исследовал химию белков, разработал эфирный метод анализа аминокислот, открыл такие аминокислоты, как валин, пролин и оксипролин. Синтезировал большое число производных пуринового ряда, включая и сам пурин. Получил диэтилбарбитуровую кислоту (веронал, барбитал). Занимался вопросами стереохимии, в частности оптической изомерии. Применив принцип асимметрии атомов углерода, опубликованный в 1874 г. Якобом Вант-Гоффом, предсказал все возможные вариации структур для соединений класса сахаров. Предложил способ изображения трехмерной молекулы углеводов в виде проекции, в которой вертикальные связи удаляются за проекционную плоскость, а горизонтальные связи выступают перед этой плоскостью (проекция Фишера, проекционная формула Фишера, формула Фишера).

В 1902 г. Фишеру была вручена Нобелевская премия по химии «в качестве признания его особых заслуг, связанных с экспериментами по синтезу веществ с сахаридными и пуриновыми группами». Говоря об исследованиях сахаров, в своей нобелевской лекции Фишер отметил, что «постепенно завеса, с помощью которой Природа скрывала свои секреты, была приоткрыта в вопросах, касающихся углеводов. Несмотря на это, химическая загадка Жизни не может быть решена до тех пор, пока органическая химия не изучит другой, более сложный предмет — белки».

В 1902 г. предложил пептидную теорию строения белка. Занимался синтезом полипептидов, доказал сходство естественных пептонов с полипептидами, осуществив синтез полипептида из 19 аминокислот (совместно с Абдергальденом).

Тяжелая, неизлечимая болезнь препятствовала продолжению экспериментов, отнимая последние силы. После длительных контактов в лаборатории с

фенилгидразином у Фишера образовались хроническая экзема и желудочно-кишечные нарушения. Фишер отчетливо осознавал приближение конца, но не страшился смерти. Спокойно привел в порядок все свои дела, закончил работу над рукописями, успел завершить и свою автобиографию, хотя и не дождался ее выхода в свет.

Рихард Вильшеттер считал Фишера «не имеющим равных классиком, мастером органической химии, как в области анализа, так и в области синтеза, а в личностном отношении прекраснейшим человеком». В его честь Германское химическое общество учредило медаль Эмиля Фишера.

Фишер создал крупную научную школу. Среди его учеников — Отто Дильс, Адольф Виндаус, Фриц Прегль, Отто Варбург.

Награжден орденом *Pour le Merite* и медалью Дэви.

Умер в Берлине (Германия) в возрасте 66 лет.

В Берлине ему установлен памятник.

ПОЛЬ САБАТЬЕ

(5 НОЯБРЯ 1854 г. — 14 АВГУСТА 1941 г.)

Нобелевская премия по химии 1912 г. «За предложенный метод гидрогенизации органических соединений в присутствии мелкодисперсных металлов, который резко стимулировал развитие органической химии».

Французский химик. Родился в семье коммерсанта в городе Каркассон.

В 1877 г. окончил Высший педагогический институт в Тулузе. В 1884–1930 гг. — профессор Тулузского университета. С 1905 по 1929 г. — декан факультета наук. Работал ассистентом у Марселя Бертло в Коллеж де Франс.

Основные направления научных исследований — термохимия и катализ. Докторская диссертация была посвящена термохимии серы и сульфатов.

Изучал процессы каталитического гидрирования. Первым начал использовать в качестве катализаторов Fe, Co, Ni, Cu вместо дорогостоящих благородных металлов. Результаты научных исследований легли в основу промышленного каталитического органического синтеза. В 1897 г. совместно со своим учеником Ж. Сандераном провел гидрирование этена до этана в присутствии мелкокораздробленного никеля (реакция Сабатье — Сандерана), а позднее предложил метод каталитического восстановления органических соединений в газовой фазе пропусканием над никелевым катализатором смеси водорода с парами восстанавливаемого вещества (метод Сабатье — Сандерана). Этот метод, опробованный на примере непредельных



карбоновых кислот, получил впоследствии широкое развитие в производстве маргарина.

В 1901 году получил циклогексан гидрированием бензола. В том же году предложил свою теорию гидрогенизационного катализа, согласно которой металлы-катализаторы в ходе реакции образуют промежуточные соединения — гидриды металлов. В 1907–1911 гг. совместно с французским химиком А. Мелем показал, что такие металлы, как Mg, Zn и Cd, а также их оксиды вызывают дегидрогенизацию спиртов, а оксиды Al, W и Si — их дегидратацию.

Впоследствии исследовал каталитические реакции конденсации и изомеризации в присутствии различных хлоридов и оксидов, а также каталитический крекинг тяжелых углеводородов.

В 1913 г. подвел итоги многолетних исследований, опубликовав монографию «Катализ в органической химии», которая была переведена на многие языки, в том числе и на русский.

В 1930 г. подал в отставку. Однако не прекращал читать лекции в Тулузском университете вплоть до 1939 г. Был отцом четырех дочерей. Отличался спокойным и выдержанным характером.

Командор ордена Почетного легиона. Член Парижской академии наук, Лондонского королевского общества, Американского химического общества, многих других академий и научных обществ.

Умер в возрасте 86 лет в Тулузе.

ИВАН АЛЕКСЕЕВИЧ КАБЛУКОВ (2 СЕНТЯБРЯ 1857 Г. — 5 МАЯ 1942 Г.)



Русский физхимик. Родился в селе Прусы Московской губернии в семье зубного врача (вольноотпущенного крепостного).

В 1880 г. окончил естественное отделение физико-математического факультета Московского университета, где изучал химию у В. В. Марковникова. Получил золотую медаль за работу «Монография многоатомных спиртов в связи с ближайшими их производными» и по представлению В. В. Марковникова был оставлен при университете для подготовки к профессорскому званию. В 1881 г. был командирован в химическую лабораторию Петербургского университета к профессору А. М. Бутлерову. В Петербурге он прослушал лекции профессоров Д. И. Менделеева, А. М. Бутлерова, Н. А. Меншуткина, Н. П. Любомина. Результатом его работ в лаборатории А. М. Бутлерова было эксперименталь-

ное исследование на тему «Новый способ получения оксиметилена». Этот способ,

состоящий в пропускании паров метилового спирта через нагретую медную сетку, близок к современному заводскому способу получения формалина.

С 1885 г. — приват-доцент Московского университета. В 1887 г. защитил диссертацию на степень магистра химии на тему «Глицерины или трехатомные спирты и их производные». В 1889 г. работал в Лейпцигском университете в лаборатории В. Оствальда под непосредственным руководством С. Аррениуса. Результатом этой работы стало исследование электропроводности хлороводорода в неводных растворителях. За время этой командировки посетил лаборатории ряда западноевропейских университетов, Стасфуртские соляные месторождения, а также подробно ознакомился с химическим и учебным отделами на Всемирной выставке в Париже.

В 1891 г. защитил докторскую диссертацию на тему «Современные теории растворов (Вант-Гоффа и Аррениуса) в связи с учениями о химическом равновесии». Вступил в научную дискуссию в защиту теории электролитической диссоциации с наиболее авторитетными учеными того времени — своим учителем В. В. Марковниковым, Ф. М. Флавицким, Н. Н. Бекетовым, Д. П. Коноваловым и другими противниками этой теории.

Преподавал в Московском инженерном училище, где вел практические занятия по неорганической и аналитической химии, а также по технологии строительных материалов и металлургии. Работал в Реальном училище К. П. Воскресенского.

В 1899 г. был избран профессором химии Московского сельскохозяйственного института, а в 1903 г. — Московского университета. Одновременно был консультантом Института по удобрениям и инсектофунгицидам и Института прикладной минералогии.

Основные научные результаты получил в области электрохимии неводных растворов. Одновременно с В. А. Кистяковским, но независимо от него ввел в науку представление о сольватации ионов, послужившее основой для объединения химических и физических теорий растворов. Впервые показал, что теплоты образования молекул изомерных органических соединений неодинаковы. В 1904–1907 гг. применил термический анализ к исследованию обмена солей в расплавах.

Известен как выдающийся педагог и популяризатор науки, создатель большой школы физикохимиков в России. Читал лекционные курсы: «Органическая химия (азотистые ароматические соединения)», «История и критика теории строения химических соединений», «О явлениях диссоциации», «Теоретическая химия (начала термохимии)», «О химическом сродстве и методах его измерения», «Учение о растворах», «Учение об элементах и стехиометрии тел», «Электрохимия», а также общий двухсеместровый курс физической химии. В течение многих лет вел практические занятия по качественному и количественному анализу, а также по термохимии на физико-математическом факультете. В конце 1920-х гг. читал курсы общей и неорганической химии.

На медицинском факультете МГУ читал курс зоохимии.

Число научных трудов как по химии, так и по другим отраслям знаний более двухсот. Опубликовал «Конспект некоторых лекций из курса общей химии», а затем учебник «Основные начала неорганической химии», выдержавший 13 изданий. Издал одно из первых руководств «Основные начала физической химии».

Занимался различными прикладными задачами, в частности вопросами пчеловодства и химии минеральных удобрений. В 1911 г. исследовал соляные промыслы на Сиваше, а также около Феодосии и Керчи. Результатом этой поездки и исследования собранных образцов был труд «Крымские соляные озера» (1915). Приведенные

в этом труде анализы показали, что ил этих озер может служить для добывания брома. Разработал метод получения брома из рапы Сакского озера в Крыму. На Сакских промыслах был построен завод.

Ему принадлежит ряд работ по истории химии. Активно участвовал в работе ученых обществ — Русского физико-химического и др.

Награжден орденом Ленина и орденом Трудового Красного Знамени. Герой Труда (1924). Член-корреспондент АН СССР (1928). Почетный член АН СССР (1932). Заслуженный деятель науки РСФСР (1929). Подвергался аресту, видимо, в первые годы после Октябрьской революции.

Умер в Ташкенте в возрасте 84 лет.

МИХАИЛ ИВАНОВИЧ КОНОВАЛОВ (13 НОЯБРЯ 1858 г. — 25 ДЕКАБРЯ 1906 г.)



Русский химик. Родился в деревне Будихино Рыбинского уезда Ярославской губернии (ныне — Рыбинского района Ярославской области), в крестьянской семье.

Образование получил в Московском университете. Органической химии учился у В.В. Марковникова. Еще обучаясь на третьем курсе, под непосредственным руководством В.В. Марковникова начал выполнение выпускной кандидатской работы по теме «Нефтяные углеводороды». В 1884 г., получив отличные оценки на выпускных экзаменах, окончил университет с дипломом первой степени и званием кандидата. Научный руководитель направил декану физико-математического факультета ходатайство «О предоставления Коновалову М. И. стипендии для оставления

при Московском университете». Работал в университете в течение 12 лет.

В 1896–1899 гг. — профессор Московского сельскохозяйственного института, с 1899 г. — профессор Киевского политехнического института (в 1902–1904 гг. — ректор).

Изучение действия азотной кислоты на органические соединения стало главной областью его научных интересов. Открыл нитрующее действие разбавленной азотной кислоты на алифатические соединения (реакция Коновалова), алициклические и жирно-ароматические углеводороды. Разработал методы получения оксимов, спиртов, альдегидов и кетонов на основе нитросоединений жирного ряда. Использовал реакции нитрования для определения строения углеводов.

Разработал методы выделения и очистки ряда нафтен. Выделил нонанафтен (C_9H_{18}) из кавказской нефти и изучил его свойства. Изучая химические свойства нонанафтена, обнаружил, что при взаимодействии с разбавленной азотной кислотой он превращается в нитропроизводное $C_9H_{17}NO_2$. В ходе дальнейшей работы Коновалову удалось получить нонанафтенный спирт.

В процессе исследования нафтенон установил, что нафтенны под действием окислителей или атмосферного кислорода при определенных условиях могут окисляться и конденсироваться, теряя часть водородных атомов. Развитием этой темы впоследствии стала разработка в СССР в 1930-е гг. парофазно-окислительного крекинга с использованием в качестве окислителя кислорода воздуха; такой крекинг позволял получать большие количества ароматических и непредельных углеводородов.

Опубликовал свыше 85 научных трудов в области экспериментальной органической химии, а также ряд научно-популярных работ в сборнике «В помощь самообразованию» и в «Ежегоднике по физике, химии и пр.», издал «Практические упражнения по общей химии».

Был женат. Своих детей не имел, поэтому в 1895 г. на основании «Определения Московского окружного суда» усыновил семилетнего мальчика — питомца Московского воспитательного дома. Впоследствии им был усыновлен еще один мальчик.

Осенью 1906 г. Коновалов направился для очередного осмотра недавно сданной в эксплуатацию станции для биологической очистки сточных вод института. Оступился и попал одной ногой в незакрытый люк канализационного колодца. Получил тяжелую травму и, несмотря на все принятые медицинскими светилами меры, умер.

Ушел из жизни в возрасте 48 лет. Похоронен на Лукьяновском кладбище в Киеве.

НИКОЛАЙ ДМИТРИЕВИЧ ЗЕЛИНСКИЙ (6 ФЕВРАЛЯ 1861 г. — 30 ИЮНЯ 1953 г.)

Русский химик-органик, академик (с 1929 г.). Родился в г. Тирасполе.

В 1884 г. окончил Новороссийский университет в Одессе. С 1885 г. совершенствовал образование в Германии: в Лейпцигском университете у Я. Вислиценуса и в Геттингенском университете у В. Мейера.

В Геттингене, занимаясь многостадийными синтезами, синтезировал необходимое для последующих стадий синтеза вещество — 2,2'-дихлордиэтилсульфид $S(CH_2CH_2Cl)_2$, оказавшийся, как было установлено впоследствии, сильнейшим отравляющим веществом (иприт). Зелинский получил серьезные ожоги рук и тела и на целый семестр был прикован к больной койке.

В 1888–1892 гг. работал в Новороссийском университете. Блестяще защитил магистерскую диссертацию «К вопросу об изомерии в тиофеновом ряду», а двумя годами позже и докторскую — «Исследование явлений стереоизомерии в рядах предельных углеродистых соединений».



С 1893 г. — профессор Московского университета, который оставил в 1911 г. в знак протеста против реакционной политики царского министра народного просвещения Л. А. Кассо (в эти годы Зелинский был в Петербурге директором Центральной лаборатории Министерства финансов и заведующим кафедрой в Политехническом институте). С 1917 г. вновь в Московском университете, где проработал до конца своей жизни. Был одним из организаторов (1935) Института органической химии АН СССР. С 1953 г. этот институт носит его имя.

Один из основоположников органического катализа и нефтехимии. Основные научные достижения относятся к таким областям органической химии, как химия алициклических соединений, химия гетероциклов, органический катализ, химия белка и аминокислот.

Занимался исследованием изомерии производных тиафена и получил ряд его гомологов. Исследуя стереоизомерию предельных алифатических дикарбоновых кислот, нашел способы получения из них циклических пяти- и шестичленных кетонов, из которых, в свою очередь, получил большое количество гомологов цикlopentана и циклогексана.

Синтезировал циклические углеводороды, содержащие от трех до девяти атомов углерода в кольце, послуживших впоследствии эталонами при изучении химического состава нефтяных фракций.

Открыл явление дегидрогенизационного катализа, заключающееся в исключительно избирательном действии платины и палладия на циклогексановые и ароматические углеводороды и в идеальной обратимости реакций гидро- и дегидрогенизации в зависимости от температуры. Дальнейшие работы по дегидрогенизационно-гидрогенизационному катализу привели к открытию необратимого катализа (катализ Зелинского).

В 1916 г. совместно с инженером Э. Л. Куммантом создал угольный противогаз, оказавшийся универсальным средством защиты от отравляющих веществ за счет их сорбируемости активированным углем. Конструкция противогаза предполагала соединение поглотительного фильтра Зелинского с резиновой маской Кумманта. Испытания поглотителя Зелинский провел на себе, пробыв несколько минут в атмосфере, отравленной хлором и фосгеном, вдыхая и выдыхая воздух через носовой платок, в который было завернуто около 50 г мелкораздробленного активированного березового угля.

Противогаз Зелинского — Кумманта был принят на вооружение во всех армиях с обеих сторон и спас сотни тысяч человеческих жизней. Только в России за время



Первой мировой войны было произведено 11 185 750 таких противогазов. В отличие от Кумманта, Зелинский отказался запатентовать свое изобретение, считая, что «нельзя наживаться на человеческих несчастьях».

Занимаясь вопросами химии нефти, выполнил многочисленные работы по бензинизации нефтяных остатков посредством крекинга, по «кетонизации нафтенов». Получил алициклические кетоны каталитическим ацилированием нефтяных цикланов. Осуществил процессы каталитической и пирогенетической ароматизации нефтей.

В 1932 г. совместно с Н. С. Козловым впервые в СССР начал работы по получению хлоропренового каучука. Синтезировал труднодоступные нафтеновые алкоholes и кислоты.

Разработал методы удаления серы из высокосернистых масел. Один из основоположников учения об органическом катализе. Автор идеи о деформации молекул реагентов в процессе адсорбции на твердых катализаторах.

Совместно со своими учениками открыл реакции селективного каталитического гидрогенолиза циклопентановых углеводородов (1934), деструктивного гидрирования, многочисленные реакции изомеризации (1925–1939), в том числе взаимные превращения циклов в направлении как их сужения, так и расширения.

Экспериментально доказал образование метиленовых радикалов в качестве промежуточных соединений в процессах органического катализа.

Внес существенный вклад в решение проблемы происхождения нефти. Был сторонником теории органического происхождения нефти.

Проводил также исследования в области химии аминокислот и белка. Открыл реакцию получения альфа-аминокислот из альдегидов или кетонов действием смеси цианистого калия с хлористым аммонием и последующим гидролизом образующихся альфа-аминонитрилов. Синтезировал ряд аминокислот и оксиаминокислот.

Разработал методы получения эфиров аминокислот из их смесей, образующихся при гидролизе белковых тел, а также способы разделения продуктов реакции.

Летом 1891 г. Зелинский получает неожиданное приглашение принять участие в глубоководной экспедиции по исследованию Черного моря. Во время экспедиции он взял для анализа пробы грунта с разных глубин в пяти различных пунктах, чтобы выяснить источник сероводорода черноморского побережья. Анализы Зелинского убедительно показали, что сероводород в море является продуктом жизнедеятельности особых бактерий, живущих на дне моря.

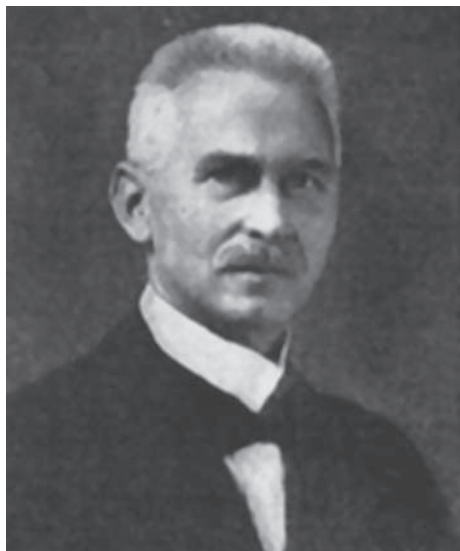
Создал крупную научную школу химиков-органиков, в которую вошли Л. Н. Несмеянов, Б. А. Казанский, А. А. Баландин, Н. И. Шуйкин, А. Ф. Платэ, Л. Ф. Вережгин, К. А. Кочешков, С. С. Наметкин, К. П. Лавровский и др. Один из организаторов Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева и его почетный член (с 1941 г.).

Герой Социалистического Труда (1945). Удостоен Ленинской премии в 1934 г., Государственной премии СССР (1942).

«Химия часто одаряла меня величайшими наслаждениями познания еще не разведанных тайн природы, — писал ученый. — Она дала мне возможность послужить людям... Я уверен, что ни один из тех, кто заинтересуется химией, не пожалует о том, что выберет эту науку в качестве своей специальности».

Похоронен на Новодевичьем кладбище в Москве.

ГЕНРИХ ЭМИЛЬ АЛЬБЕРТ КНЕВЕНАГЕЛЬ
(18 ИЮНЯ 1865 г. — 11 АВГУСТА 1921 г.)



Немецкий химик. Родился в Ганновере.

Учился в Высшей технической школе в Ганновере (1884–1886), затем в Геттингенском университете (доктор философии, 1889). С 1889 г. работал в Гейдельбергском университете (с 1896 г. — профессор).

Основные работы посвящены развитию общих методов органического синтеза. Открыл (1896) реакцию конденсации альдегидов и кетонов с соединениями, содержащими активную метиленовую группу, в присутствии оснований с образованием производных этилена (реакция Кневенагеля). Открыл (1914) реакцию (также названную его именем) замены оксигруппы в диоксинафталинах на ариламиногруппу в присутствии йода. Показал, что производные пиридина могут быть по-

лучены нагреванием 1,5-дикетонов с гидросиламином.

НИКОЛАЙ МАТВЕЕВИЧ КИЖНЕР
(9 ДЕКАБРЯ 1867 г. — 28 НОЯБРЯ 1935 г.)



Русский химик. Родился в Москве.

Учился в Московском университете на естественном отделении физико-математического факультета. Ученик В. Ф. Лугина и В. В. Марковникова.

Защитил магистерскую диссертацию на тему «Амины и гидразины полиметиленового ряда, методы их образования и превращения» в 1895 г. По окончании университетского курса в 1890 г. был оставлен при университете в должности сверхштатного лаборанта. До 1898 г. работал ассистентом кафедры органической химии и руководил занятиями по качественному и количественному анализу.

В 1900 г. защитил докторскую диссертацию «О действии окиси серебра и гидросиламина на бромины. О строении гексагидробензола».

Область научных интересов — органический синтез и изучение свойств полученных органических соединений.

Установил факт образования метилциклопентана при гидрогенизации бензола йодоводородной кислотой, что явилось первым примером изомеризации циклов с уменьшением размера.

Открыл (1900) алифатические диазосоединения. Разработал способ получения органических производных гидразина.

В 1910 г. открыл реакцию каталитического разложения гидразонов с восстановлением карбонильной группы альдегидов или кетонов в метиленовую группу. Эта реакция, одновременно описанная немецким химиком Людвигом Вольфом и известная как реакция Кижнера — Вольфа, стала основой метода синтеза индивидуальных углеводов высокой чистоты. Она дает возможность выяснить структуру различных сложных гормонов, политерпенов.

Применив метод каталитического разложения к пиразолиновым основаниям, Кижнер в 1912 г. открыл универсальный способ синтеза углеводов циклопропанового ряда, в том числе бициклических терпенов с трехчленным кольцом типа карана (реакция Кижнера).

Опубликовал научные работы, посвященные органическому синтезу: о действии хлоро- и бромоводородов на этилаллильный эфир, о гидрогенизации гексагидробензола, о действии натрия на эпихлоргидрин, о гидрогенизации бензола, о исследовании некоторых производных сукцинилоянтарного эфира, о строении гексагидробензола, о превращении бромаминов под влиянием оксида серебра и гидроксилamina, о действии оксида серебра на бромамины с третичным положением амидной группы, об аминe из триметиленкарбоновой кислоты, о превращениях амидов α -галоидозамещенных кислот при действии брома и едкой щелочи, о циклобутаноне, о аминокicloпропане, о приготовлении эфира тетраметиленкарбоновой кислоты, о циклобутилдиметилкарбиноле и его превращениях, о циклобутилдизтилкарбиноле и его производных.

Разрабатывал методы получения различных органических красителей, чем содействовал созданию и развитию химии синтетических красителей и анилинокраסочной промышленности.

С 1918 г. являлся научным руководителем научно-исследовательского института «Анитрест» в Москве.

С 1919 г. руководил Центральной лабораторией Государственного треста анилинокраסочной промышленности.

Вел активную педагогическую деятельность. Читал лекции в Московском университете, преподавал химию и электротехнику в Александровском военном училище. Организовал и возглавил первую в Сибири кафедру органической химии Томского политехнического института, преподавал в Народном университете им. А. Л. Шанявского в Москве.

Награжден Русским физико-химическим обществом двумя премиями им. А. М. Бутлерова: Малой в 1893 г. и Большой в 1914 г. Почетный член АН СССР (с 1934 г., член-корреспондент с 1929 г.). С 1935 г. работал в Академической лаборатории АН СССР. В 1928 г. был избран членом Французского химического общества.

Более 30 лет (с 1902 г.) страдал от тяжелой болезни — гангрены конечностей, приведшей его к инвалидности. Скончался в Москве 28 ноября 1935 г.

Похоронен на новом Донском кладбище.

АЛЕКСЕЙ ЕВГЕНЬЕВИЧ ЧИЧИБАБИН
(23 МАРТА 1871 г. — 15 АВГУСТА 1945 г.)



Русский химик-органик. Родился в местечке Куземин Зеньковского уезда Полтавской губернии (ныне — Сумская область, Украина) в семье служащих.

Окончил физико-математический факультет Московского университета в 1892 г. с дипломом первой степени. Первые научные исследования, посвященные вопросам гидрогенизации производных бензола, выполнил под руководством профессора В.В. Марковникова и приват-доцента М.И. Коновалова.

В 1892–1896 гг. занимался частными уроками и журналистикой. Преподавал в Александровском коммерческом училище, затем работал в лаборатории Общества содействия развитию мануфактурной промышленности в Москве в должности помощника заведующего лабораторией.

Основная часть научных трудов посвящена химии пиридина — вещества, являющегося родоначальником значительного

количества природных алкалоидов и ряда искусственных веществ, обладающих сильным физиологическим действием. Еще в 1894 г. провел исследование по теме, предложенной Коноваловым: «Нитрующее действие слабой азотной кислоты на высшие гомологи пиридина». Показал, что реакция Коновалова применима и для производных пиридина.

В 1899–1909 гг. работал ассистентом кафедры химии в Московском сельскохозяйственном институте; одновременно в 1901–1911 гг. преподавал в Московском университете, читал курсы «Последние успехи экспериментальной химии», «История химии», «Химия алкалоидов», «Основы органической химии», «Избранные главы из органической химии» и др.

В 1903 г. начал цикл исследований синтеза пиридиновых оснований из альдегидов и аммиака, первыми из которых были работы по конденсации валерьянового и масляного альдегидов. В том же году защитил магистерскую диссертацию «О продуктах действия галоидных соединений на пиридин и хинолин».

В 1909 г. назначен адъюнкт-профессором Императорского Московского технического университета (МВТУ) по кафедре органической и неорганической химии; затем утвержден профессором, а в 1916–1920 гг. был деканом химического факультета.

В 1911–1919 гг. работал в Московском городском народном университете им. А.Л. Шанявского, где заведовал лабораторией органической химии, а также преподавал аналитическую (количественный анализ) и органическую химию на академическом отделении.

Изучал строение трифенилметана и его производных (в связи с проблемой трехвалентного углерода). В 1912 г. защитил в Петербургском университете докторскую диссертацию «Исследования по вопросу о трехатомном углероде и о строении простейших окрашенных производных трифенилметана», которая явилась важной вехой в создании учения о свободных радикалах.

В 1914 г. открыл реакцию аминирования пиридина и подобных ароматических азаетероциклов (хинолина, изохинолина, бензимидазола и т.п.) амидом натрия (реакция Чичибабина). Исследовал таутомерию amino- и оксипиридинов.

В 1915 г. в лаборатории при МВТУ вместе с сотрудниками Н.Г. Пацуковым и В.М. Родионовым начал производство морфина и кодеина из конфискованного на таможенных опия. Разработал промышленные способы получения этих алкалоидов. По инициативе ученого в 1917 г. в Москве был создан первый в России алкалоидный завод.

В 1918 г. организовал химический отдел Московского военно-промышленного комитета, член Ученого медицинского совета Наркомздрава (1918). Возглавлял правление государственных химико-фармацевтических заводов Высшего совета народного хозяйства (ВСНХ).

В 1922–1927 гг. был председателем Научно-технического совета химико-фармацевтической промышленности при ВСНХ, с 1923 г. — председатель и главный редактор Фармакопейной комиссии.

В 1925 г. начал работу в Главном управлении учебных заведений при Наркомпросе РСФСР. Внес большой вклад в организацию российской фармацевтической промышленности. В 1926 г. избран член-корреспондентом АН СССР, а в 1928 г. — академиком.

В 1930 г. после трагической смерти 20-летней дочери от ожога олеумом получил отпуск и уехал в Париж.

Работал в фармацевтической лаборатории профессора М. Тиффано. Один из крупнейших химических концернов организовал специально для Чичибабина исследовательскую лабораторию, где он руководил исследованиями в области гомологов пиридина (в основном сульфопроизводных, производных хинолина) для целенаправленного синтеза фармацевтических препаратов. С 1933 по 1945 г. также работал на кафедре химии в Коллеж де Франс.

Во Франции был избран почетным членом Общества русских химиков в Париже, а также почетным членом Союза русских дипломированных инженеров во Франции. Состоял членом-корреспондентом Туринской АН (Италия).

В 1936 г. отказался вернуться в СССР, и 29 декабря 1936 г. был лишен звания действительного члена Академии; 5 января 1937 г. был лишен советского гражданства как «отказавшийся выполнить свой долг перед Родиной».

22 марта 1990 г. Общее собрание АН СССР приняло постановление о восстановлении (посмертно) в рядах Академии многих ученых, необоснованно исключенных из ее состава, в том числе и А. Е. Чичибабина.

Учебник А. Е. Чичибабина «Основные начала органической химии» в 1930 г. был удостоен премии им. А. М. Бутлерова как лучший учебник по органической химии. Книга и в настоящее время является настольным справочником для многих химиков-органиков. В 1930–1940-е гг. французское издание учебника было рекомендовано во Франции в качестве основного руководства по органической химии во многих французских университетах.

А. Е. Чичибабин явился основателем крупнейшей научной школы-органиков.

Многие из его учеников стали известными учеными: О.С. Багдасарьянц, Н.Н. Ворожцов, А.В. Кирсанов, И.Л. Кнунянц, В.А. Преображенский, Н.А. Преображенский, П.Г. Сергеев, Г.В. Челинцев, Е.М. Шемякин и др.

Первым из советских ученых был удостоен премии им. В.И. Ленина за работы в области химии алкалоидов и фармацевтической химии.

Умер в Париже в возрасте 74 лет.

ФРАНСУА ОГЮСТ ВИКТОР ГРИНЬЯР (6 МАЯ 1871 г. — 13 ДЕКАБРЯ 1935 г.)



Нобелевская премия по химии 1912 г. «За открытие реактива Гриньяра, способствовавшего развитию органической химии».

Французский химик. Родился в городе Шербур.

С юных лет демонстрировал незаурядные способности. После окончания школы изучал математику в Эколь нормаль спесиель в Клуни, затем в Лионском университете, который окончил в 1892 г.

Провалив лицензионные экзамены на право преподавать в средней школе, отбыл в армию для прохождения воинской службы.

Вернувшись в университет после службы в армии, был назначен на должность помощника препаратора на отделении общей химии в лабораторию Л. Буво и Ф. Барбье. Это назначение первоначально не вызвало у молодого человека особого

энтузиазма. Будучи математиком, он считал химию наукой чисто эмпирической, представляющей собой набор разрозненных фактов, требующих механического запоминания. Однако творческая атмосфера и научная результативность работы в лаборатории изменили его отношение к химии. В 1894 г. стал ассистентом химического факультета в университете. В 1898 г. получил степень магистра по физическим наукам и стал старшим демонстратором у Ф. Барбье, руководителя факультета Лионского университета.

В 1900 г. был удостоен докторской степени за исследования в области металлоорганических соединений. Обнаружил, что метилйодид легко реагирует с металлическим магнием в среде абсолютного (не содержащего примесей воды) диэтилового эфира, в результате чего образуются магниорганические соединения, которые могут быть сразу же без выделения их из раствора использованы в последующих реакциях. Предложенная им реакция (реакция Гриньяра) в тысячи раз расширила возможности органического синтеза для получения углеводов, спиртов, эфиров, кетонов, альдегидов, карбоновых кислот, нитрилов, аминов и других соединений, обогатив органическую химию новыми методами синтеза.

В 1908 г. стал профессором химии Лионского университета, годом позже получил кафедру органической химии в Нанси. В 1912 г. за исследования в области магнийорганических соединений был удостоен Нобелевской премии, разделив ее с Полем Сабатье. В своей речи при презентации лауреатов член шведской Королевской академии наук Х. Г. Седербаум поблагодарил Гриньяра за «расширение границ знаний, способности к наблюдениям» и за «открытие перспектив для новых достижений науки».

Во время Первой мировой войны был призван капралом на службу и направлен в Нормандию. Был отозван для проведения работ по разработке методов получения тринитротолуола. Руководил военно-химической лабораторией в Сорбонне. Участвовал в работах по химии боевых отравляющих веществ, разрабатывал способы получения фосгена, предложил реактив для открытия иприта, выполнил военный заказ по производству толуола из тяжелых масел при крекинге. В 1917 г. в ходе работы над проблемой создания химического оружия он посетил Америку с целью координации усилий Франции и США в этом направлении. Во время поездки он прочел несколько лекций в Меллоновском институте (ныне — Университет Карнеги Меллона) о взаимосвязях науки и промышленности.

После войны вернулся в Лион, где в 1919 г. стал профессором общей химии в Лионском университете, в 1921 г. — директором Школы химической промышленности. В Лионе продолжил изучение магнийорганических соединений, а также исследовал широкий круг проблем, включая конденсацию альдегидов и кетонов, крекинг углеводородов, каталитическую гидрогенизацию и дегидрогенизацию при пониженном давлении. Принимал активное участие в работах по реформе химической номенклатуры органических соединений. В 1935 г. под его редакцией вышел справочник по органической химии.

Среди многочисленных наград Гриньяра были медаль Берто (1902), премия Жеккера (1905) Французской академии наук и медаль Лавуазье Французского химического общества (1912). Ему было присуждено звание командора Почетного легиона и почетные ученые степени университетов Брюсселя и Лувена. Являлся членом многих химических обществ, включая общества Англии, США, Бельгии, Франции, Румынии, Польши, Нидерландов и Швеции.

Умер в Лионе после тяжелой болезни.

СЕРГЕЙ ВАСИЛЬЕВИЧ ЛЕБЕДЕВ (25 ИЮЛЯ 1874 г. — 2 МАЯ 1934 г.)

Русский химик, академик. Автор разработки первого в мире промышленного способа получения синтетического каучука. Родился в г. Люблине (ныне — Польша) в семье священника.

Учился на естественном отделении физико-математического факультета Петербургского университета. Участвовал в студенческих волнениях, за что был арестован и почти на год выслан из столицы. Руководителем его дипломной работы «Исследование трихлорметил-*о*-метоксифенилкарбинола» был профессор А. Е. Фаворский. Окончил университет с отличием в 1900 г.

После окончания университета работал на Петербургском жировом заводе, затем в Комиссии по исследованию рельсовой стали при Институте инженеров путей сообщения. В 1902 г. получил должность лаборанта отделения технической



и аналитической химии Петербургского университета. В 1904 г. был мобилизован на военную службу, служил прапорщиком в Финляндии. В 1906–1916 гг. занимался научными исследованиями в лаборатории А. Е. Фаворского в Петербургском университете, одновременно преподавал в Женском педагогическом институте (ныне Педагогический университет им. А. И. Герцена).

С 1916 г. профессор Военно-медицинской академии в Петрограде (Санкт-Петербурге) и одновременно руководитель организованной им в 1925 г. лаборатории нефти в Ленинградском университете, преобразованной позднее в лабораторию синтетического каучука, руководителем которой он оставался до конца жизни.

Основные научные исследования посвящены процессам полимеризации, изомеризации и гидрогенизации непредельных соединений.

Впервые исследовал кинетику и механизм термической полимеризации диеновых углеводородов ряда дивинила и аллена, влияние структуры исходных углеводородов и температуры на состав продуктов и скорость полимеризации. Издал книгу «Исследование в области полимеризации двуэтиленовых углеводородов», которая впоследствии стала научным руководством для промышленного синтеза каучука. С 1914 г. начал работы по изучению полимеризации этиленовых углеводородов, которые легли в основу современных промышленных методов получения бутилкаучука и полиизобутилена. Разработал одностадийный промышленный способ получения бутадиена из этилового спирта путем совмещенной каталитической реакции дегидрогенизации и дегидратации на смешанном цинк-алюминиевом катализаторе.

В 1926 г. Высший совет народного хозяйства СССР объявил международный конкурс на разработку промышленного способа получения синтетического каучука. Конкурсантам необходимо было представить два килограмма синтетического каучука и разработанную схему его заводского получения. Сырье для технологического процесса должно было быть доступным и дешевым. Полученный каучук не должен был уступать натуральному каучуку по качеству и цене.

По итогам конкурса лучшим был признан разработанный в 1926–1927 гг. Лебедевым с группой сотрудников метод получения натрий-бутадиенового каучука из легкодоступного этилового спирта. Осенью 1928 г. Лебедев представил в Главхимпром план работ, необходимых для составления проекта опытного завода. В 1928–1931 гг. исследовал свойства натрий-бутадиенового каучука, нашел для него активные наполнители и предложил рецептуру резиновых изделий из синтетического каучука. В течение 1930 г. в Ленинграде был построен Опытный завод, на котором в 1931 г. был получен первый блок синтетического каучука весом 260 кг.

В том же 1931 г. Лебедев «За особо выдающиеся заслуги по разрешению проблемы получения синтетического каучука» был награжден орденом Ленина. Научная

деятельность ученого получила признание Академии наук СССР. В 1928 г. он был избран членом-корреспондентом, а в 1932 г. — действительным членом академии.

С 1932 г. по способу Лебедева в СССР начала создаваться впервые в мире промышленность синтетического каучука.

Осуществил (1930-е гг.) цикл исследований в области гидрогенизации этиленовых углеводородов, установил зависимость скорости присоединения водорода по двойной связи от величины, природы и местоположения заместителей в молекуле олефина. Разработал способы получения из нефтяных фракций загустителей смазочных масел, используемых в производстве высоковязких смазок для авиационных двигателей.

В 1945 г. Всесоюзному НИИ синтетического каучука присвоено имя академика С. В. Лебедева.

Умер от сыпного тифа в г. Ленинграде в возрасте 59 лет. Похоронен в Некрополе мастеров искусств Александро-Невской лавры недалеко от могил П. И. Чайковского, А. П. Бородина, Н. А. Римского-Корсакова и А. И. Куинджи.

ОТТО ПАУЛЬ ГЕРМАН ДИЛЬС (23 ЯНВАРЯ 1876 г. — 7 МАРТА 1954 г.)

Нобелевская премия по химии 1950 г. «За открытие и развитие диенового синтеза» (совместно с Куртом Альдером).

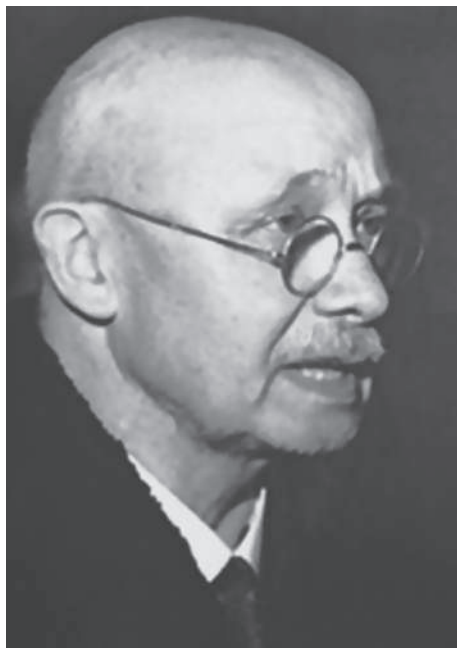
Немецкий химик. Родился в Гамбурге в семье учителя и известного филолога — профессора классической филологии Берлинского университета.

Учился в Берлинском университете, где под руководством Эмиля Фишера блестяще защитил докторскую диссертацию и стал его ассистентом в университетском Химическом институте.

В 1904 г. становится лектором, а в 1906 г. — профессором органической химии. Опубликовал учебник «Введение в органическую химию». В 1913 г. стал руководителем факультета органической химии университета.

После года работы адъюнкт-профессором Химического института Королевского университета Фридриха Вильгельма (ныне — Университета Гумбольдта) возвращается в Берлинский университет в качестве полного (действительного) профессора. В 1916 г. он принял назначение на должность профессора химии и директора Химического института Университета Кристиана Альбрехта (позднее — Кильского университета). С 1925 г. — ректор этого университета.

В 1904 г. Дильс открыл необычное соединение, содержащее три атома углерода и два атома кислорода, которое он назвал недоокисью углерода. Занимался изучением



структуры холестерина. Обнаружил, что холестерин дегидратируется без деструкции при смешивании его с селеном. Обобщив результаты, Дильс предложил метод дегидратации различных соединений с помощью селена, который с успехом был применен другими химиками для получения полиненасыщенных масел.

В 1928 г. Дильс с одним из своих бывших студентов, Куртом Альдером, опубликовал статью, в которой они впервые объясняли диеновый синтез. Хотя диеновый синтез уже был открыт ранее, научного обоснования его закономерностей дано не было. В последующие годы диеновый синтез стал незаменимым средством для химиков-органиков, которые применяли его при синтезе таких веществ, как лекарства, витамины, гормоны, стероиды, синтетические каучуки и пластмассы.

Лишения и разрушения, вызванные Второй мировой войной, затруднили дальнейшее выполнение Дильсом своих исследований. Бомбардировки англо-американской авиации в конечном счете разрушили не только Химический институт и его библиотеку, но и дом Дильса. Два его сына были убиты на Восточном фронте, и в 1944 г. он подал заявление об отставке, которое было принято в следующем году. Однако после войны в возрасте 70 лет он возвратился в институт, где трудился над его восстановлением до окончательной отставки в 1948 г.

Дильс и Альдер в 1950 г. были награждены Нобелевской премией по химии «За открытие и развитие диенового синтеза». В своей речи при презентации лауреатов Арне Фредга, член Шведской королевской академии наук, охарактеризовал химию углеродсодержащих соединений как «нечто маловразумительное, с трудом объясняемое и понимаемое людьми». «Синтез Дильса и Альдера, — сказал Фредга, — в настоящее время получил развитие как один из наиболее важных рабочих методов органической химии. С помощью этого метода может быть легко синтезировано большое количество соединений сложного строения, которые невозможно или чрезвычайно трудно получить каким-либо другим способом». Болезнь не позволила Дильсу присутствовать на церемонии награждения.

Кроме Нобелевской премии, Дильс был награжден медалью Адольфа фон Байера Германского химического общества (1930), получил почетную медицинскую степень в Кильском университете. Он являлся членом академий наук Геттингена, Галле и Мюнхена.

Дильс отличался сдержанностью в общении, обладал тонким чувством юмора, был весьма уважаем в академической среде за смелость и оригинальность научных идей. В молодости фанатичный альпинист, Дильс в свободное время увлекался живописью.

Умер в Киле 7 марта 1954 г., вскоре после своего 78-летия.

ГЕНРИХ ОТТО ВИЛАНД (4 ИЮНЯ 1877 г. — 5 АВГУСТА 1957 г.)

Нобелевская премия по химии 1927 г. «За исследования строения желчных кислот и аналогичных соединений».

Немецкий химик-органик и биохимик.

Родился в Пфорцхайме (Баден) в семье фармацевта.

Учился в Штутгарте, Берлине и Мюнхене. С 1901 г. — доктор философии. С 1909 г. — экстраординарный профессор, с 1913 г. — член Совета по органической химии Мюнхенского университета и с 1917 г. одновременно ординарный профессор

Высшей технической школы в Мюнхене. С 1917 г. — профессор Фрайбургского университета. Во время Первой мировой войны, находясь в отпуске, с 1917 по 1918 г. работал у Фрица Габера в Институте физической химии и электрохимии кайзера Вильгельма в Берлине, где принимал участие в разработке химического оружия. После войны он вернулся в Мюнхенский технический университет на прежнюю должность, которую занимал до 1921 г., после чего в течение трех лет работал во Фрайбургском университете. С 1924 г. Виланд вновь работает в Мюнхенском техническом университете, но теперь уже в должности заведующего кафедрой органической химии и директора лаборатории Байера.

Основные научные труды относятся к химии гормонов, стероидов, алкалоидов, желчных кислот, а также хлорофилла и гемоглобина. Выдвинул (одновременно с В. И. Палладиным) теорию дегидрирования, объясняющую механизм окислительных реакций, в том числе процессов биологического окисления. Занимался изучением химии природных веществ: морфия и стрихнина, алкалоидов кураре и лобелии, ядовитых циклопентидов — фаллоидина и аманитина, — выделяемых из бледной поганки, яда поганок и пигментов крыла бабочки (птеринов).

Обладал энциклопедическими знаниями в области химии. В течение 20 лет был редактором *Liebig's Annalen der Chemie*.

Отличался высочайшей работоспособностью. Был женат. Имел трех сыновей и дочь. Любил музицировать, часто принимал участие в домашних музыкальных представлениях.

Умер в Штарнберге (Германия) в возрасте 80 лет.



АЛЕКСАНДР ЕРМИНИНГЕЛЬДОВИЧ АРБУЗОВ (30 АВГУСТА 1877 г. — 21 ЯНВАРЯ 1968 г.)

Русский химик-органик.

Родился в селе Арбузов-Баран (ныне — Татарстан). Окончил Казанский университет.

Первая самостоятельная научная работа — синтез третичных спиртов совместным действием алкилгалогенида и цинка на кетоны. Стал первым из русских химиков, применивших магнийорганические соединения в практике органического синтеза.

В научных кругах известен прежде всего работами в области органических производных фосфористой кислоты. За свою магистерскую работу «О строении



фосфористой кислоты и ее производных» был удостоен премии имени Зинина — Воскресенского.

Открыл реакцию каталитического разложения арилгидразонов под действием солей меди (реакция Фишера — Арбузова). В настоящее время реакция широко используется для промышленного получения производных индола, являющихся основой ряда медицинских препаратов.

В 1910 г. побывал за границей у Адольфа фон Байера.

В 1911 г. стал заведующим кафедрой Казанского университета. Защитил докторскую диссертацию «О явлениях катализа в области превращений некоторых соединений фосфора. Экспериментальное исследование».

Внес в технику лабораторных работ много новшеств: приспособление для перегонки под вакуумом, усовершенствовал газовые горелки, приобрел новые типы лабораторных реактивов и аппаратуру

для дефлегмации. Для его лаборатории было изготовлено большое количество химической посуды, часть которой была сделана по собственным эскизам.

Во время Первой мировой войны руководил фенолосалициловым производством.

Лауреат двух Сталинских премий (1943, 1947).

В 1947 г. имя Арбузова присвоено Институту органической и физической химии Казанского филиала Академии наук СССР (ныне — Казанского научного центра РАН).

Умер в возрасте 90 лет. Похоронен на Арском кладбище в Казани.

ЛЕОПОЛЬД СТЕФАН РУЖИЧКА (13 СЕНТЯБРЯ 1887 г. — 26 СЕНТЯБРЯ 1976 г.)

Нобелевская премия по химии 1939 г. «За работы по полиметиленам и высшим терпенам» (совместно с А. Бутенандтом).

Швейцарский химик-органик и биохимик. Родился в городке Вукшвар (Хорватия) в семье бондаря.

Учился в Техническом университете в Карлсруэ (Германия). Завершив высшее образование в рекордные сроки — всего лишь за два года, в возрасте 23 лет защитил докторскую диссертацию на тему «Фенилметилкетен».

Через два года после защиты диссертации начал работать в Федеральном технологическом институте в Цюрихе, где он вместе со своим научным руководителем Германом Штаудингером проводил исследования по химии природных инсектицидов, вырабатываемых растениями, в частности *Chrysanthemum cinerariifolium*. Ре-

зультаты этого исследования впоследствии были положены в основу промышленного производства пестицидов.

В 1917 г. стал швейцарским гражданином и занял должность лектора Федерального технологического института, которая была невыгодна с материальной точки зрения, но открывала доступ в институтские химические лаборатории. В 1923 г. был избран профессором.

В 1917 г. германская фирма по производству духов «Хаарман и Реймер» предложила ему ссуду для разработки способа синтеза ирона, ароматического вещества с запахом фиалок.

С 1918 по 1921 г. выполнял заказ швейцарской химической фирмы «Гессельштафт фюр хемише индастри», а спустя некоторое время начал работать в лаборатории женевской парфюмерной фабрики, поскольку Федеральный технологический институт не платил ему жалованья.

Исследовал терпены, обнаруженные в растительных маслах. Установил структуру ирона, фарнезола и других родственных соединений. Исследовал пути биогенеза (изопреновое правило) терпеноидных соединений.

В 1920 г. становится лектором химии в Цюрихском университете.

В 1934 г. синтезировал мужские гормоны — андростерон и тестостерон. В следующем году установил молекулярную структуру тестостерона.

В 1926–1929 гг. занимал должность профессора органической химии Утрехтского университета, после чего вернулся в Цюрих в качестве директора Федерального технологического института.

За работы по полиметиленам и высшим терпенам в 1939 г. Леопольду Ружичке была присуждена Нобелевская премия по химии. Он разделил эту премию с Адольфом Бутенандтом, одним из главных своих соперников в области химии половых гормонов. В связи с тем что шла Вторая мировая война, премию он получил из рук шведского посла на специальной церемонии, которая состоялась в 1940 г. в Федеральном технологическом институте. Ученый смог прочесть свою нобелевскую лекцию в Стокгольме только 5 лет спустя.

Во время войны помог нескольким ученым еврейской национальности бежать из оккупированной нацистами Европы, а другим предоставил приют. Активно помогал югославскому движению Сопротивления. Основал Швейцарско-югославское общество по оказанию помощи жертвам войны, причем эта помощь оказывалась как во время военных действий, так и после их окончания.

После войны занялся коллекционированием предметов искусства, особенно работ голландских и фламандских мастеров XVII столетия. Свою коллекцию он подарил Цюрихскому художественному музею.



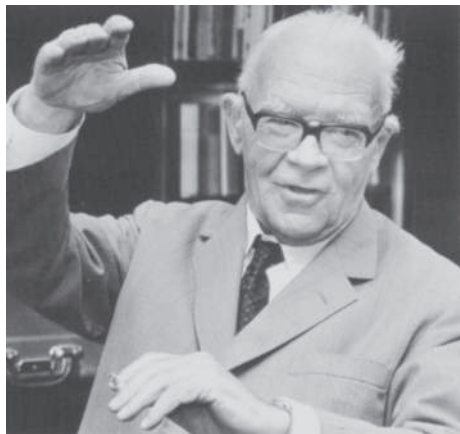
Несмотря на дальтонизм, с упоением занимался цветной фотографией. Был страстным садовником, разводил розы и альпийские цветы.

В 1957 г. вышел в отставку, оставаясь консультантом в ряде швейцарских химических компаний.

Помимо Нобелевской премии, был награжден медалью Вернера Швейцарского химического общества (1923), медалью Леблана Французского химического общества (1928), премией Сталислао Канниццаро Итальянской национальной академии наук (1936), медалью Шееле Шведского химического общества (1938) и медалью Фарадея Британского химического общества (1958). Ему были присвоены почетные степени Гарвардского университета, а также университетов Базеля, Загреба, Парижа, Бордо, Праги, Глазго и Женевы. Являлся иностранным членом Американской академии наук и искусств, Югославской академии наук, Лондонского королевского общества, американской Национальной академии наук, Фламандской королевской академии наук, литературы и искусств, Сербской академии наук, академий наук СССР и Польши.

Умер в Маммерне (Швейцария) в возрасте 89 лет.

ГЕОРГ ФРИДРИХ КАРЛ ВИТТИГ (16 ИЮНЯ 1897 г. — 26 АВГУСТА 1987 г.)



Нобелевская премия по химии 1979 г.
«За вклад в превращение соответственно бор- и фосфорсодержащих соединений в важные реагенты для органического синтеза» (совместно с Г. Ч. Брауном).

Немецкий химик-органик. Родился в Берлине в семье профессора изящных искусств Берлинского университета.

В 1916 г. поступил в Тюбингенский университет, однако был призван на военную службу (шла Первая мировая война) и был вынужден прервать учебу. В 1920 г. стал студентом Марбургского университета, где изучал химию у Карла фон Ауверса. В 1923 г. получил докторскую степень.

В течение нескольких лет вел научно-исследовательскую и преподавательскую работу в Марбургском университете, а в 1932 г. был назначен адъюнкт-профессором Технического университета в Брунsvике. Пять лет спустя перешел работать во Фрайбургский университет на должность экстраординарного профессора (адъюнкт-профессора). В 1944 г. получил звание полного профессора и занял пост директора Химического института Тюбингенского университета и, наконец, 12 лет спустя перешел в Гейдельбергский университет, где в 1967 г. стал почетным профессором в отставке).

Область научных исследований — органический синтез. Синтезировал различные литийорганические соединения, в том числе о-литийфторбензол. Выдвинул гипотезу об образовании в реакциях с участием о-литийфторбензола промежуточного короткоживущего соединения — дегидробензола и в последующем подтвердил его

существование. Получил на его основе многоядерные ароматические соединения. Показал, что циклы, содержащие α, β -высоконепредельные связи, склонны образовывать полимеры трубчатой или спиралеобразной структуры. Открыл перегруппировку простых эфиров в спирты под действием фениллития (перегруппировка Виттига).

В 1940-х гг. поставил задачу синтеза веществ, в молекулах которых пять органических радикалов связаны ковалентными связями с атомами элементов V группы таблицы элементов Д. И. Менделеева, в частности азота, фосфора и мышьяка. В результате получил соединение, явившееся первым представителем класса илидов — биполярных ионов, в которых положительно заряженный ниевый атом (азота, фосфора и т. п.) ковалентно связан с отрицательно заряженным атомом углерода.

Синтезировал пентафенилфосфор. Осуществил многостадийный синтез фенантронов восстановлением эфиров замещенных 2,2'-дифенилкарбоновых кислот. Открыл реакцию присоединения фосфинметилиденов к альдегидам и кетонам по двойной углерод-кислородной связи. Эти результаты нашли широкое практическое применение во многих сферах, в частности в промышленном синтезе витамина А, производных витамина D, стероидов и пр.

Синтезировал триптицен. Доказал промежуточное образование циклоалкинов C_5-C_7 при окислении соответствующих бис-гидразонов в присутствии высокоактивных компонентов реакции Дильса — Альдера (фенилазида и 2,5-дифенил-3,4-бензофурана). Установил строение ароматического пропеллана методом ядерного магнитного резонанса.

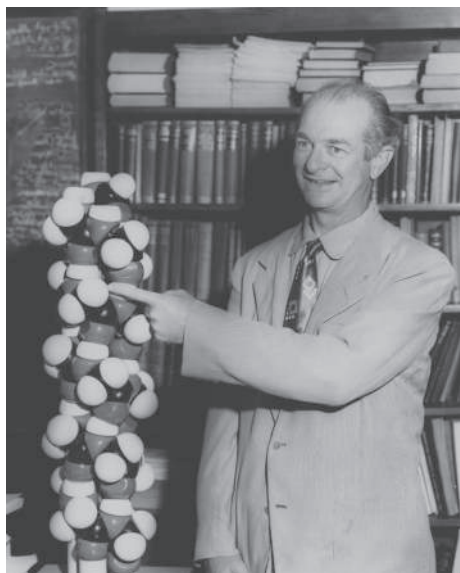
Открыл реакцию получения олефинов из карбонильных соединений и алкилиденфосфоранов (реакция Виттига), которая остается лучшим современным методом региоспецифического синтеза алкенов со строго определенным положением двойной связи. Органики-синтетики разных стран активно стали использовать реакцию Виттига в своих синтезах. Если в начале 1960-х гг. появилось более сотни статей о специфическом применении реакции Виттига, то к середине 1980-х гг. их было уже тысячи. Существует также множество технических сфер применения этой реакции.

В 1979 г. Виттигу и Герберту Ч. Брауну была присуждена Нобелевская премия по химии «за разработку новых методов органического синтеза бор- и фосфорсодержащих соединений». Во вступительной речи от имени Шведской королевской академии наук Бендт Линдберг сказал: «Георг Виттиг сделал много для развития органической химии... Элегантный метод Виттига нашел широкое применение, например в промышленном синтезе витамина А». Реакция Виттига бесценна при изготовлении сложных фармацевтических препаратов, таких как искусственный витамин А, производные витамина D, стероиды и исходное вещество простагландин. Она также используется при синтезе феромонов для борьбы с сельскохозяйственными вредителями.

Член ряда академий наук и научных обществ. Удостоен многочисленных международных наград и отличий, в том числе медалью Адольфа фон Байера (1953) Германского химического общества, Серебряной медалью университета Хельсинки, премии Отто Гана по физике и химии (1967), медалью Пауля Каррера Цюрихского университета (1972), наградой Роджера Адамса Американского химического общества (1972), премией Карла Циглера (1975). Почетный доктор Сорбонны (1957), почетный доктор университетов Тюбингена и Гамбурга (1962).

Вел активный образ жизни, любил ходить в горы вместе со своим другом Карлом Циглером. Обладал талантом музыканта.
Умер в Гейдельберге в возрасте 90 лет.

ЛАЙНУС КАРЛ ПОЛИНГ
(28 ФЕВРАЛЯ 1901 г. — 19 АВГУСТА 1994 г.)



Нобелевская премия по химии 1954 г.
«За исследование природы химической связи и ее применение для определения структуры соединений».

Нобелевская премия мира 1962 г.

Американский химик и политический деятель. Родился в Портленде (штат Орегон) в семье немецких иммигрантов. Отец был фармацевтом.

Учился в Орегонском государственном сельскохозяйственном колледже (позже он стал Орегонским государственным университетом) в Корваллисе, где изучал главным образом химическую технологию, химию и физику. Подрабатывал мытьем посуды и сортировкой бумаги.

После получения в 1922 г. степени бакалавра естественных наук в области химической технологии учился в аспирантуре Калифорнийского технологического

института. Докторскую диссертацию посвятил определению кристаллической структуры молекул методом рентгеновской дифракции.

Поворотным моментом для его научной биографии стала поездка в Европу для изучения зарождающейся квантовой механики, которую он впоследствии распространил на молекулы, создав теорию резонанса. Посетил Арнольда Зоммерфельда в Мюнхене, Эрвина Шредингера в Цюрихе и Нильса Бора в Копенгагене.

В 1927 г. вернулся в Калифорнийский технологический институт и оставался в нем еще более сорока лет. В 1936 г. был назначен деканом факультета химии и химической технологии и директором химических лабораторий Гейтса и Креллина.

Обладал чрезвычайно широким диапазоном научных интересов: квантовая механика, кристаллография, минералогия, структурная химия, анестезия, иммунология, медицина, эволюция.

Наиболее известен своим определением химической связи, открытием основных элементов вторичной структуры белка: альфа-спирали и бета-листа, и первой идентификацией молекулярного заболевания (серповидно-клеточной анемии). Был одним из основателей молекулярной биологии. Положил начало изучению атомной и молекулярной структуры белков и аминокислот с помощью рентгеновской спектроскопии.

Главное научное достижение — теория химической связи, разработанная им в конце 1920-х — начале 1930-х гг. и полностью изложенная в его книге «The

Nature of Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals». Эта книга переиздавалась многократно и была переведена на десятки языков. К концу 1940-х гг. она стала всемирно известной, общепризнанной и на долгие годы и легла в основу многочисленных курсов общей, неорганической и органической химии.

В 1954 г. Нобелевский комитет удостоил Полинга премии по химии «За изучение природы химической связи и ее применение к объяснению строения сложных молекул».

В своей нобелевской лекции он говорил о том, что будущие химики станут «опираться на новую структурную химию, в том числе на точно определенные геометрические взаимоотношения между атомами в молекулах, и строгое применение новых структурных принципов», и о том, что «благодаря этой методологии будет достигнут значительный прогресс в решении проблем биологии и медицины с помощью химических методов».

В сентябре 1958 г. на симпозиуме, посвященном памяти Кекуле, Лайнус Полинг вводит и обосновывает теорию изогнутой химической связи вместо σ, π -описания для двойной и тройной связи и сопряженных систем.

Интерес к химической связи проявился в работах по структуре и функциях биологических молекул. Подчеркивал важность водородной связи для стабильности биомолекул и их свойств.

Совместно с А. Е. Мирски сформулировал теорию строения и функции белка. В соавторстве с Ч. Д. Корвеллом изучал влияние оксигенирования (насыщения кислородом) на магнитные свойства гемоглобина.

Вторую половину своей жизни посвятил вопросам здоровья и борьбы против ядерной войны.

Пропагандировал употребление больших доз аскорбиновой кислоты (витамина С) в качестве пищевой добавки для улучшения общего здоровья и предотвращения (или снижения тяжести протекания) таких заболеваний, как простуда и рак. Убеждая собственным примером, принимал 3 г аскорбиновой кислоты каждый день. Издал монографию «Витамин С и простуда», а позднее книгу «Рак и витамин С».

В начале 1970-х гг. сформулировал теорию ортомолекулярной медицины, в которой подчеркивалось значение витаминов и аминокислот в поддержании оптимальной молекулярной среды для мозга. В 1973 г. основал Научный медицинский институт Лайнуса Полинга в Пало-Альто.

Был не только талантливым ученым, но и авторитетным политическим деятелем. После ядерной бомбардировки японских городов Хиросимы и Нагасаки начал кампанию против нового вида оружия. Стал одним из основателей Чрезвычайного комитета ученых-атомщиков, учрежденного Альбертом Эйнштейном и семью другими прославленными учеными с тем, чтобы добиваться запрещения испытаний ядерного оружия в атмосфере. Инициировал принятие в 1963 г. международного договора о запрещении ядерных испытаний в атмосфере. Его активное противодействие ядерным испытаниям привело к политическому преследованию в своей стране.

Получил в 1962 г. Нобелевскую премию мира. Стал первым «двойным» нобелевским лауреатом (до него Мария Кюри получила две Нобелевских премии, однако вторую разделила со своим мужем).

Умер на своем ранчо в Биг-Сур (Калифорния) в возрасте 93 лет.

КУРТ АЛЬДЕР

(10 ИЮЛЯ 1902 г. — 20 ИЮНЯ 1958 г.)



Нобелевская премия по химии 1950 г.
«За открытие и развитие диенового синтеза» (совместно с Отто Дильсом).

Немецкий химик. Родился в Германии, в Кенигсхютте (ныне — Хожув, Польша), в семье школьного учителя. Учился в Берлинском университете, затем в Университете Христиана Альбрехта (ныне — Кильский университет). В 1926 г. был удостоен докторской степени и стал ассистентом Отто Дильса, профессора органической химии и директора университетского Химического института. В 1930 г. был назначен лектором по органической химии, а в 1934 г. стал экстраординарным профессором.

В 1936 г. оставил преподавательскую деятельность в университете, заняв пост директора по исследованиям компании «Байер» в Леверкузене, филиала компании «ИГ Фарбениндустри». Это назначение позволило приобрести бесценный

практический опыт в области промышленного производства. Целью проводимых исследований стало развитие методов промышленного получения синтетического каучука на основе бутадиена и стирола («Буна С», или бутадиен-стирольный каучук — сополимер бутадиена и стирола), над синтезом которого трудились химики-органики многих стран Европы и Америки.

В 1940 г. вернулся к академической деятельности, став директором Химического института Кельнского университета и руководителем работ по экспериментальной химии и химической технологии. В 1949 г. был назначен деканом философского факультета Кельнского университета.

Основной вклад в органическую химию связан с диеновым синтезом, изучением которого занимался совместно с Дильсом (реакция Дильса — Альдера). Было установлено, что при комнатной температуре диеновые углеводороды, присоединяя молекулы диенофилов, образуют аддукты — стабильные шестичленные циклы. Оказалось, что эта реакция легко осуществима между многими различными диеновыми углеводородами и диенофилами, которые присутствуют в живых системах, и что в результате может образовываться огромное количество разнообразных молекул. Селективное стерическое свойство диенового синтеза является одним из решающих факторов, которые определяют ценность диенового синтеза как метода. «Если бы основное свойство диенового синтеза не было открыто, мы никогда бы не узнали, что с его помощью можно получать вещества из смеси и разделять их в смеси, что диеновый синтез представляет собой уникальное средство определения природы специфических видов веществ. Принцип диенового синтеза, о котором

Альдер с Дильсом впервые сообщили в 1928 г., впоследствии стал основным подходом, позволившим химикам исследовать механизм многих органических реакций и заложившим основы химии полимеров. Реакция Дильса — Альдера используется на практике при промышленном производстве фармацевтических препаратов, красителей, смазочных масел, инсектицидов, синтетических каучуков и пластмасс.

Исследовал химический состав сложных продуктов природного происхождения, таких, например, как терпены (изомерные углеводороды, обнаруженные в маслах хвойных растений), эргостерин (исходное вещество витамина D) и витамин D. Стереохимика Альдера интересовало также, почему образуется тот или иной конкретный продукт реакции, когда представляется возможным образование нескольких изомеров.

После получения Нобелевской премии продолжал заниматься преподавательской деятельностью и научными исследованиями в области практического применения диенового синтеза в промышленных целях. В 1955 г. он, присоединившись к 17 другим нобелевским лауреатам, подписал декларацию, призывающую все страны осудить войну как инструмент внешней политики.

Помимо Нобелевской премии, был награжден медалью Эмиля Фишера Германского химического общества (1938). Ему были присвоены почетные степени медицинского факультета Кельнского (1950) и Саламанкского (1954) университетов. Являлся членом Германской академии естествоиспытателей «Леопольдина».

Никогда не был женат, самым большим интересом в его жизни были студенты и научная деятельность.

В 1957 г. врач, поставив диагноз «истощение организма», посоветовал ему полный отдых. Альдер умер в Кельне на следующий год в возрасте 55 лет.

БОРИС АЛЕКСАНДРОВИЧ АРБУЗОВ (22 ОКТЯБРЯ 1903 г. — 6 НОЯБРЯ 1991 г.)

Советский химик-органик, академик АН СССР. Сын и ученик А. Е. Арбузова.

Родился в г. Новая Александрия Люблинской губернии (ныне — г. Пулавы, Польша).

Окончил Казанский институт сельского хозяйства и лесоводства. В 1935–1938 гг. — профессор Казанского химико-технологического института, с 1938 г. профессор Казанского университета. Директор Института органической и физической химии АН СССР, директор Научно-исследовательского химического института им. А. М. Бутлерова при Казанском университете.

Проводил исследования в области химии терпенов, элементоорганических соединений, диеновых углеводородов и применения физических методов при



изучении органических соединений. Защитил докторскую диссертацию (1937) на тему «Исследования в области изомерных превращений бициклических терпеновых углеводов и их окисей». Автор более 400 научных публикаций. Совместно с А. Н. Пудовиком открыл реакцию присоединения кислых эфиров кислот фосфора к непредельным соединениям. Совместно с А. О. Визелем открыл реакцию присоединения тригалогенидов фосфора к диенам. Занимался изучением структур и конформаций терпенов и гетероциклических соединений.

Участвовал в организации Казанского государственного химико-технологического института (ныне — КГТУ им. Кирова), где возглавил вторую в стране, после Ленинграда, кафедру синтетического каучука.

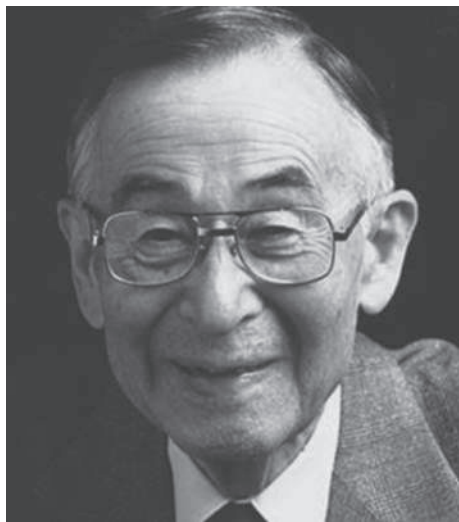
Лауреат премии им. А. М. Бутлерова (1929), премии им. Д. И. Менделеева (1949), Сталинской премии второй степени (1951) и Ленинской премии (1978).

Член химического общества Франции, почетный доктор университета в г. Гданьске (Польша). Награжден серебряной медалью г. Парижа в связи с 300-летием открытия фосфора.

Учреждена международная премия им. А. Е. и Б. А. Арбузовых за достижения в области химии фосфорорганических соединений.

Умер в возрасте 88 лет.

ЧАРЛЬЗ ПЕДЕРСЕН (3 ОКТЯБРЯ 1904 г. — 26 ОКТЯБРЯ 1989 г.)



Нобелевская премия по химии 1987 г.
«За разработку и применение молекул со структурно специфическими взаимодействиями с высокой селективностью» (совместно с Д. Крамом и Ж. Леном).

Американский химик. Родился в Пусане (Корея). Отец Брид Педерсен, норвежский морской инженер, оставив морское дело, работал инженером-механиком на руднике, расположенном на территории современной Северной Кореи. Мать Такино Ясуи, японка, занималась в Корее торговлей.

В 1922 г. иммигрировал в США. Обучался в Дейтонском университете (Огайо, США), где получил степень бакалавра по инженерной химии, затем в Массачусетском технологическом институте, закон-

чил его в степени магистра в области органической химии.

В 1947 г. поселился в городе Салеме, штат Нью-Джерси, где жил до конца жизни.

В течение 42 лет (с 1927 г. и до своего ухода на пенсию в 1969 г.) работал в компании «Дюпон» в Уилмингтоне, штат Делавэр. Занимался изучением жирорастворимых осадителей меди, поиском инактиваторов металлов для нефтепродуктов. Исследовал влияние различных лигандов на каталитические свойства меди, окислительное расщепление нефтепродуктов и каучука. В конце 1940-х — начале

1950-х гг. занимался фотохимическими процессами, поиском эффективных инициаторов полимеризации, получил несколько новых полимеров.

В 1960 г. вернулся к исследованиям в области координационной химии и стал изучать эффекты би- и полидентатных дигандов на каталитические свойства ванадильной группы. В ходе одного из экспериментов он получил кристаллы (которые оказались дибензо-18-крауном-6), названные краун-эфиром (crown — корона) за особенность структуры — пустое внутри и подвижное кольцо из углеродных атомов, связанное через мостики кислородными атомами. Варьируя размер цикла, он установил, что краун-эфиры способны избирательно связывать некоторые катионы, помещая их в центр своей «короны».

Его открытие было дополнено французом Жан-Мари Леном и американцем Дональдом Крамом. Результатом параллельных усилий трех исследователей был синтез молекул, которые способны избирательно реагировать с другими молекулами, подобно тому, как ферменты связываются с другими природными молекулами.

Был одним из немногих нобелевских лауреатов, не имевших высшую научную степень.

Вышел на пенсию в 1969 г. На пенсии занимался рыбной ловлей, садоводством, изучением жизни птиц и поэзией.

Умер в 26 октября 1989 г. в городе Салем (штат Нью-Джерси, США).

ВЛАДИМИР ПРЕЛОГ (23 ИЮЛЯ 1906 г. — 7 ЯНВАРЯ 1998 г.)

Нобелевская премия по химии 1975 г.
«За исследования в области стереохимии органических молекул и реакций» (совместно с Д. Корнфортом).

Швейцарский химик-органик хорватского происхождения. Родился в Сараево (Босния) в семье учителя.

Школьником стал невольным свидетелем убийства эрцгерцога Франца Фердинанда 28 июня 1914 г. в Сараево, когда вместе с другими детьми разбрасывал цветы перед автомобилем с королевской четой. Всю последующую жизнь с отвращением относился к любым массовым мероприятиям независимо от их тематики.

Образование получил в Чешском техническом университете. После окончания университета в 1928 г. получил диплом инженера-химика, а на следующий год — степень доктора. Присвоение докторской степени совпало с началом экономического кризиса, поэтому найти подходящую исследовательскую должность было большой проблемой, и в течение шести лет ему пришлось работать в коммерческой лаборатории синтеза тонких химических веществ, выпускавшей химические реактивы.



Затем преподавал органическую химию в Загребском университете. В 1935 г. был назначен лектором, а 5 лет спустя — адъюнкт-профессором. «Я не знал, что здесь мне придется, выполняя обязанности полного профессора, жить на неполное жалование ассистента, но, вероятно, если бы я это и знал, решение мое не изменилось бы», — вспоминал он позднее об этом периоде своей деятельности.

В 1941 г. пришел первый научный успех — В. Прелог синтезировал адамантан.

После оккупации Югославии в годы Второй мировой войны переехал в Швейцарию. Работал в Федеральной высшей технической школе в Цюрихе, где в 1957 г. возглавил Лабораторию органической химии — один из крупных центров изучения химии природных соединений и физиологически активных веществ. В 1959 г. принял швейцарское гражданство.

Известен в мировой научной среде своими работами по стереохимии и разработке современных методов исследования природных и синтетических органических соединений.

Изучал стереохимию хинина и его изомеров, исследовал механизм внутрициклических реакций. В результате обнаружил зависимость закономерностей протекания таких реакций от стереохимических факторов, названную трансаннулярным эффектом. Сформулировал правило (правило Прелога) о предпочтительной конформации оптически активных веществ в ходе их превращений.

Совместно с английскими химиками Р. С. Каном и К. Ингольдом разработал систему классификации и номенклатуры стереоизомеров. Система Кана — Ингольда — Прелога, основанная на трехмерных моделях, определяет абсолютную конфигурацию молекул с одним или более асимметричными центрами с помощью правил, вытекающих последовательно одно из другого.

Ввел в обиход уже предложенный ранее термин «хиральность» как указатель асимметрии молекулы.

В результате установления правил номенклатуры для описания и сведения в каталог стереохимических соединений заинтересовался другими проблемами описания в стереохимии — теориями групп и графов и химической топологией.

При изучении макроциклических полипептидов совместно с Х. Герлахом открыл новый вид стереоизомерии (циклостереоизомерия).

Изучал стереохимию нонактина (грибкового метаболита, который изменяет проницаемость клеточных мембран по отношению к калию) и фермента синтетазы, необходимого для биосинтеза жирных кислот.

В 1975 г. в речи на церемонии вручения Прелогу Нобелевской премии профессор Арне Фредга отметил внесенный им «важный вклад в химию ферментов», подчеркнув, что проделанная ученым работа позволила «составить „карту“ активного центра молекулы фермента». О важности стереохимического знания Прелог сказал: «Энантимеры, участвующие в жизненных процессах, одни и те же у людей, животных, растений и микроорганизмов, независимо от места их появления и времени их существования на Земле... Единственное возможное объяснение этому заключается в том, что создание живой материи было событием, не имеющим аналогов по своей необычности, и происходило оно лишь однажды».

В 1976 г. вышел в отставку с поста директора лаборатории Федерального технологического института в Цюрихе, но остался в совете директоров химико-фармацевтической компании «СибА А. Г.» в Базеле.

В свободное от работы время любил плавать и кататься на лыжах.

Умер в Цюрихе в возрасте 91 года.

ГЕРБЕРТ ЧАРЛЗ БРАУН
(22 МАЯ 1912 г. — 19 ДЕКАБРЯ 2004 г.)

Нобелевская премия по химии 1979 г.
«За вклад в превращение соответственно бор- и фосфорсодержащих соединений в важные реагенты для органического синтеза» (совместно с Георгом Виттигом).

Американский химик-органик. Родился в Лондоне, в еврейской семье иммигрантов из Житомира. Имя при рождении — Герберт Броварник.

После переезда семьи в США жил в Чикаго, совмещал учебу с управлением семейным магазином.

В 1935 г. закончил Райт-Джуниор-колледж, через год ему была присуждена степень бакалавра естественных наук в Чикагском университете. В 1938 г. получил докторскую степень.

Область научных интересов — исследование борогидридов. Еще в 1936 г. совместно со Шлезингером начал изучать химические особенности диборана — в то время чрезвычайно редкого и дорогого вещества.

Использование специальной и очень сложной высоковакуумной технологии позволило ему добиться выдающихся результатов.

В 1936–1937 гг. в ходе подготовки докторской диссертации изучал реакции диборана с карбонильными соединениями (альдегидами, кетонами и сложными эфирами).

Установил, что диборан является прекрасным восстановителем, что открыло путь к синтезу спиртов в очень мягких условиях.

В 1955 г. исследовал взаимодействие диборана с углерод-углеродными двойными связями с образованием органоборанов (реакция известна ныне как гидроборирование). Это открытие дало органическому синтезу широчайшие перспективы, поскольку органобораны отличаются высокой реакционной способностью и могут служить промежуточными продуктами для создания новых углерод-углеродных связей в реакциях, которые в шутку были названы автором «клепанием и простегиванием» «кусочков» молекул.

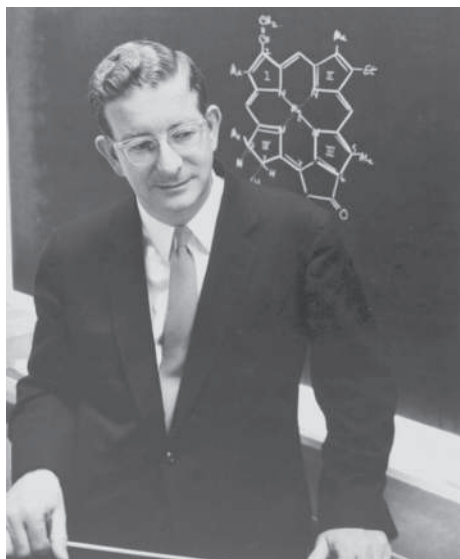
Впоследствии был получен целый ряд новых борогидридов и металлогидридов, которые обеспечили химиков-органиков полным набором восстановителей, пригодных для самого широкого применения с учетом различной специфики.

Метод Брауна широко используется в настоящее время для превращения алкенов в спирты или насыщенные соединения. К дополнительным преимуществам этой реакции относятся гладкость ее прохождения и избирательность.

Умер в Ляфайете (Индиана, США) в возрасте 92 лет.



РОБЕРТ БЕРНС ВУДВОРД
(10 АПРЕЛЯ 1917 г. — 8 ИЮЛЯ 1979 г.)



Нобелевская премия по химии 1965 г. «За выдающийся вклад в искусство органического синтеза».

Американский химик-органик. Родился в Бостоне, Массачусетс.

В 1933 г. поступил в Массачусетский технологический институт (МТИ), однако был отчислен за неуспеваемость уже в следующем году. В 1935 г. восстановил свое обучение в МТИ и в 1936 г. получил степень бакалавра, а через год — докторскую степень. Докторская работа представляла собой исследования, связанные с синтезом гормона эстрогена.

После недолгого преподавания в Университете Иллинойса получил годовую стипендию в Гарвардском университете (на 1937–1938 гг.) и проработал в Гарварде на различных должностях всю остав-

шую жизнь. В 1960 г. был удостоен звания Доннеровского профессора, которое освободило его от преподавания обязательных курсов, и он смог посвятить все свое время научным исследованиям.

Внес значительный вклад в современную органическую химию, прежде всего в синтез и определение структуры природных соединений.

Первым научным достижением была серия статей, описывающих возможности применения ультрафиолетовой спектроскопии в объяснении структуры природных веществ. Было обобщено большое количество эмпирических данных и разработан ряд правил, позднее названных правилами Вудворда, которые могли применяться для установления структур природных и синтетических веществ.

Открыл новую эру в органическом синтезе (иногда ее называют эпохой Вудворда), доказав, что самые сложные природные соединения можно успешно синтезировать при условии детального планирования всех стадий синтеза и тщательного соблюдения принципов физической органической химии. Словосочетание «искусство синтеза» возникло в научной литературе именно при оценке синтетических работ Вудворда.

Первым из серии чрезвычайно сложных и элегантных синтезов, которые он успешно осуществил, был синтез алкалоида хинина, используемый в лечении малярии (1944 г., совместно с Уильямом Э. фон Дерингом). В последующие годы получил ряд сложных природных веществ, таких как кортизон (1951), резерпин (1956), хлорофилл (1960), тетрациклин (1962), холестерин, лизергиновая кислота, цефалоспорин и колхицин, а также установил строение ряда важных природных соединений: стрихнина, террамицина (окситетрациклина) (1953) и ауреомицина, магниамицина.

В сотрудничестве с химиком-органиком К. Г. Шраммом синтезировал из аминокислот полипептиды — аналоги белка, которые были использованы при произ-

водстве пластмасс и искусственных антибиотиков, а также стали при изучении метаболизма белков.

Является первопроходцем в развитии методов стереоспецифического синтеза, поскольку стало очевидным, что для обеспечения биологической активности синтезируемых природных соединений необходимо научиться синтезировать чистые энантиомеры.

Для определения структуры сложных молекул успешно применял спектральные и химические методы. Успехами в этой области стали сантониновая кислота, стрихнин, магнамицин и тетраамицин. Установление структуры тетраамицина имело особый научный резонанс. Над этой проблемой трудились многие химики, в результате чего накопилось много чрезвычайно противоречивой информации. Вудворд поступил «очень просто»: взял большой кусок картона, выписал на него все данные и, подумав в одиночестве, вывел правильную структуру тетраамицина.

В 1965 г. был удостоен Нобелевской премии «за выдающийся вклад в искусство органического синтеза». В своей нобелевской лекции он описывал полный синтез антибиотика цефалоспорины, отметив, что ему пришлось ускорить синтез, чтобы успеть закончить его до нобелевской церемонии. Член Нобелевского комитета Арне Фредга при вручении премии сказал: «Иногда говорят, что органический синтез представляет собой одновременно точную науку и изящное искусство. Здесь неоспоримый Мастер — природа. Но я осмелюсь утверждать, что лауреат премии нынешнего года доктор Вудворд по праву занимает второе место».

В начале 1950-х гг. совместно с британским химиком Джеффри Уилкинсоном предложил новую структуру ферроцена — комплексного соединения железа с органическими лигандами. Это положило начало металлоорганической химии, которая выросла в индустриально значимую область. Нобелевскую премию за эту работу в 1973 г. получил Уилкинсон (вместе с Эрнстом Отто Фишером). Некоторые историки оценили факт отсутствия среди авторов имени Вудворда как историческую несправедливость. Так считал и сам Вудворд, направивший соответствующее письмо в Нобелевский комитет.

В начале 1960-х гг. приступил к сложнейшему по тем временам синтезу природного вещества — витамина B_{12} . Многостадийный сложнейший синтез, включающий почти сто стадий, проводила команда его учеников, составленная из ста студентов и сотрудников, затратив на него несколько лет.

Совместно с Роалдом Хоффманом разработал принцип сохранения орбитальной симметрии для описания стереохимии согласованных реакций (правила Вудворда — Хоффмана). Богатейший экспериментальный опыт Вудворда в области сложнейшего органического синтеза был дополнен квантово-механическими расчетами методом Хюккеля, которые выполнил блестящий теоретик Хоффман. За эту теорию Хоффман получил Нобелевскую премию по химии в 1982 г. (совместно с Кэ-нити Фукуи). Вудворд умер двумя годами ранее и поэтому не был включен в список номинированных.

Параллельно с работой в Гарварде Вудворд руководил Исследовательским институтом (Woodward Research Institute), основанным в 1963 г. в Базеле (Швейцария). Он также стал членом попечительского совета МТИ (1966–1971) и Института науки Вейцмана в Израиле.

Был блестящим и вдохновенным лектором. О его лекциях, длившихся, как правило, не менее трех часов, студенты слагали легенды. Лектор имел обыкновение рисовать на доске цветными мелками сложнейшие структуры органических молекул,

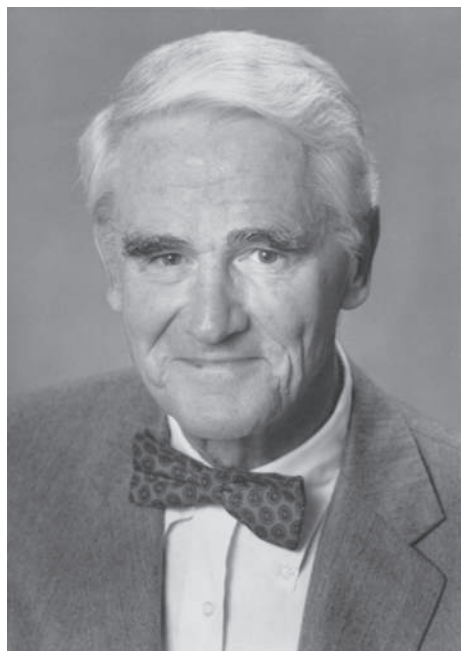
причем одновременно двумя руками, двигаясь с двух противоположных сторон к центру рисунка. При этом он курил, не переставая. Не было случая, чтобы линии, символизирующие химические связи, в центре не соединились.

Вместе с Робертом Робинсоном он основал журналы органической химии *Tetrahedron* и *Tetrahedron Letters*, был членом их редакционных советов.

Был предельно организованным человеком, что позволяло ему работать с огромной продуктивностью. Всегда продумывал до мелочей детальный план своей работы. Всем видам спорта предпочитал скоростную езду на автомобиле, ежедневно преодолевая за полчаса 50 миль, отделявших его коттедж от университета. Он мог ограничиться несколькими часами сна ночью, был заядлым курильщиком, предпочитал martini и виски и любил отдыхать, играя в футбол. Обожал синий цвет: его костюм, машина и даже университетская парковочная стоянка были синие. В одной из его лабораторий студенты повесили огромную черно-белую фотографию учителя с большим синим галстуком. Имел характерный «профессорский» внешний вид: сутуловатый, крепкого сложения, в строгом костюме с обязательным синим галстуком.

Умер во сне от сердечного приступа в возрасте 62 лет в своем доме в Кембридже. В этот период он работал над синтезом антибиотика эритромицина.

ДОНАЛЬД ДЖЕЙМС КРАМ (22 АПРЕЛЯ 1919 г. — 27 ИЮНЯ 2001 г.)



Нобелевская премия по химии 1987 г.
«За разработку и применение молекул со структурно специфическими взаимодействиями с высокой селективностью» (совместно с Ч. Педерсеном и Ж. Леном).

Американский химик. Родился в городке Честер (штат Вермонт, США), в семье эмигрантов.

Отец — шотландец по происхождению, мать — немка.

Оставшись без отца в возрасте 4 лет, был вынужден с 14 лет зарабатывать деньги, подрабатывая у соседей: сгребал листья, пропалывал кукурузу, выкапывал картошку, заготавливал сено и разносил газеты. Впоследствии на свое обучение всегда зарабатывал самостоятельно, не гнушаясь никакой работой. К восемнадцати годам успел поработать по 18 различным специальностям.

Обучался в Национальном Роллинс-колледже в Винтер-Парке во Флориде, получая почетную национальную стипендию.

Не отличался особенными успехами. Преподаватель химии колледжа однажды откровенно заявил, что ученым ему не быть по причине нехватки ума.

Степень магистра получил в Университете Небраски в 1942 г. Во время Второй мировой войны работал в компании «Мерк», где занимался проблемами пенициллина. В 1945 г. был принят на работу в Гарвардский университет, где работал под руководством профессора Л. Ф. Физера. Диссертационную работу сделал за 18 месяцев.

С 1947 г. и до выхода на пенсию в 1987 г. работал в Калифорнийском университете в Лос-Анджелесе.

Известен в научных кругах трудами по стереохимии и химии макрогетероциклических соединений (краун-эфиров). В 1952 г. сформулировал правило асимметричной индукции (правило Крама) — модель, предсказывающая результат нуклеофильной атаки карбонильной группы.

В 1960-х гг. после сообщений о синтезе краун-эфиров Чарлзом Педерсеном активно занялся синтезом и исследованиями подобных структур.

Существенно расширил результаты Педерсена, перейдя от двухмерных органических соединений, каковыми являются краун-эфиры, к трехмерным производным. Его работа стала значительным шагом вперед на пути к созданию искусственных веществ, имитирующих действие ферментов и других природных молекул.

В 1987 г. был удостоен Нобелевской премии (вместе с Ж.-М. Леном и Ч. Педерсеном).

Опубликовал более 350 монографий и 8 книг по органической химии.

Активно занимался педагогической деятельностью. Его учебники: «Органическая химия» (вместе с Дж. Хэммондом; опубликован на 12 языках), «Элементы органической химии» (с Д. Ричардсом и Дж. Хэммондом; издан на трех языках) и «Сущность органической химии» (с Дж. Крамом) пользуются большой популярностью у студентов разных стран.

Отличался самокритичным стилем, сказав однажды: «Исследователь начинает исследование в новой области с верой, туманной идеей и несколькими безумными экспериментами. Со временем случайное сочетание положительных и отрицательных результатов направляет работу куда-либо. К тому моменту, когда исследование завершается, исследователь знает, как надо было его начинать и проводить».

Увлекался активными видами спорта: серфингом, катанием на лыжах, теннисом. Играл на гитаре и пел народные песни.

Не имел детей, потому что считал, что не может быть хорошим ученым и отцом одновременно.

Умер от рака в возрасте 82 лет в городе Палм-Дезерт (штат Южная Калифорния, США).

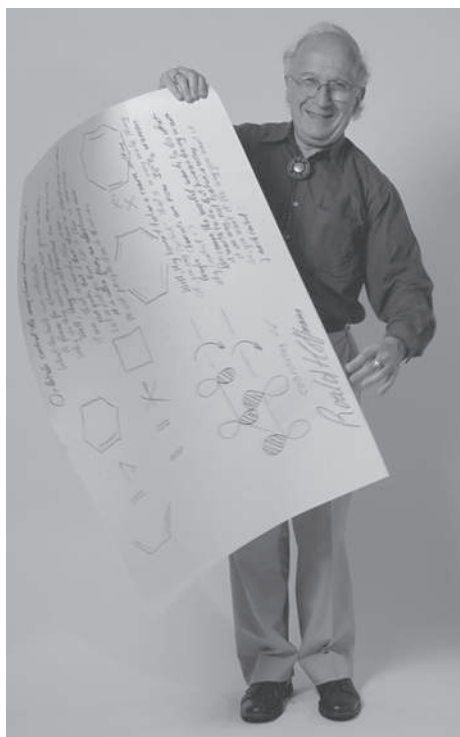
РОАЛД ХОФМАН (РОД. 18 ИЮЛЯ 1937 г.)

Нобелевская премия по химии 1981 г. «За разработку теории протекания химических реакций» (совместно с Кэньити Фукуи).

Американский химик, философ и поэт, профессор Корнелльского университета.

Родился в польском городе Злочув (ныне — Львовская область Украины) в семье инженера и учительницы. При рождении имел фамилию Сафран.

Во время Второй мировой войны его семья была интернирована в нацистское гетто, затем в трудовой лагерь. В 1943 г. отцу удалось тайно переправить Роалда и его



мать из лагеря, и остаток войны они прятались на чердаке школы вблизи украинского хутора. Большинство членов семьи, включая отца, были убиты нацистами.

С 1949 г. живет в Соединенных Штатах Америки.

Изучал медицину в Колумбийском медицинском колледже. Наибольший интерес вызывали учебные курсы, не относящиеся к естественным наукам. По его воспоминаниям, он «чуть было не перешел на историю искусства». Впоследствии интересы Хофмана всегда были связаны с пониманием взаимосвязи науки с искусством.

Продолжил образование в аспирантуре Гарвардского университета. В рамках проекта по обмену аспирантами между США и СССР в течение 9 месяцев работал в Московском государственном университете. Начал изучать русский язык и интересоваться русской культурой.

После получения докторской степени в 1962 г. работал в течение трех лет в Гарварде ассистентом Роберта Вудворда.

В 1965 г. переехал в Итаку (штат Нью-Йорк). В настоящее время профессор Корнелльского университета.

Область научных интересов — квантовая химия. Еще в Гарварде занимался квантово-механическими расчетами гидридов бора и полиэдрических молекул расширенным методом Хюккеля.

В 1965 г. вместе Вудвордом сформулировал принцип сохранения орбитальной симметрии для согласованных реакций (правило Вудворда — Хофмана). В 1970 г. увидела свет их совместная книга «Сохранение орбитальной симметрии» («The Conservation of Orbital Symmetry»). Работая уже в Корнелльском университете, построил обобщенную квантовую теорию атомных и молекулярных столкновений в ходе химических реакций, за что в 1981 г. был удостоен Нобелевской премии по химии.

В своей нобелевской лекции затронул концептуальные проблемы изоляционной аналогии — взаимных отображений фрагментов органической и неорганической химии.

«Прикладная теоретическая химия» — именно так Хофман называет область науки, в которую внес свой вклад, понимая под этим термином научную область, сочетающую математические расчеты, стимулируемые экспериментом, и построение обобщенных моделей.

В 1986–1988 гг. участвовал в создании телевизионного курса «Мир химии» — серии из 26 получасовых эпизодов, разработанной в Университете штата Мэриленд и созданной Ричардом Томасом. «Мир химии» до сих пор используется в сотнях школ США и за рубежом.

Юношеское увлечение поэзией не прошло с годами. Хофман является автором философских работ, пьес, стихов. Вышли в свет пять его поэтических сборников. В России вышла его книга «Избранные стихотворения. 1983–2005» (2011).

В 1993 г. опубликована книга «Chemistry Imagined», которую Хофман написал в соавторстве с Вивианом Торренсом. В «Chemistry Imagined» Хофман обсуждает социальный, культурный, литературный и психологический аспекты химической науки.

В 1995 г. опубликован философский труд «The Same and Not the Same». В 1997 г. вышла в свет книга Роальда Хофмана и Ширы Лейбовиц Шмидт «Old Wine, New Flasks; Reflections on Science and Jewish Tradition».

Спектакль Карла Джерасси и Роальда Хофмана «Кислород» был поставлен в США в Сан-Диего в Репертуарном театре в 2001 г. Киноверсия спектакля была запущена в производство на студии «Риверсайд» в Лондоне и (на немецком) в Вюрцбурге и Мюнхене осенью 2001 г. Спектакль был также в эфире BBC World Service и Западного немецкого радио. Вторая пьеса Роальда Хофмана, «Надо было», была сыграна несколько раз с 2006 г. Новая пьеса «Мы есть то, что принадлежит вам» была впервые прочитана публично на семинаре в Университете Ричмонда в 2009 г.

ЖАН МАРИ ЛЕН

(РОД. 30 СЕНТЯБРЯ 1939 г.)

Нобелевская премия по химии 1987 г.
«За разработку и применение молекул со структурно специфическими взаимодействиями с высокой селективностью» (совместно с Ч. Педерсеном и Д. Крамом).

Французский химик, основоположник супрамолекулярной химии. Родился в Росайме (Франция) в семье булочника.

Образование получил в Страсбургском университете (доктор философии, 1963), где и преподавал до 1979 г. С 1979 г. — профессор Коллеж де Франс.

Стажировался в лаборатории Р. Вудворда в Гарварде, где принял участие в выдающейся работе Вудворда — синтезе витамина B_{12} . Прослушал курс квантовой механики и выполнил первые квантово-механические расчеты у Р. Хофмана.

Исследовал процессы, происходящие в нервной системе, связанные с распределением ионов натрия и калия относительно клеточной мембраны и поиском химических веществ, способных воздействовать на процесс ионного транспорта. Синтез краун-полиэфиров, осуществленный Чарльзом Педерсоном в 1967 г. стал основой для развития научных исследований в этом направлении. Краун-эфиры оказались первыми синтетическими аналогами природных веществ, осуществляющих перенос ионов щелочных металлов через клеточную мембрану. Круг краун-эфиров, синтезированных Педерсеном,



был существенно расширен, были получены новые трехмерные структуры, названные автором криптамими (от *греч.* скрытый). Следующим этапом исследований был синтез вещества, молекулы которого могли избирательно взаимодействовать с ацетилхолином — важным передатчиком нервных импульсов. Работы в этой области создали реальные предпосылки конструирования искусственных ферментов, эффективность которых, возможно, превысит эффективность их природных прототипов.

Стал основоположником супрамолекулярной химии — химии межмолекулярных связей, изучающей ассоциации двух и более химических частиц, а также структуру подобных ассоциаций, исследующей всесторонние аспекты взаимодействия молекулы «гостя» с молекулой «хозяина».

В настоящее время активно работает в области исследования супрамолекулярной самоорганизации, построения и свойств «программированных» супрамолекулярных систем.

С 2006 г. является членом Высшего совета по науке и технологии. Наряду с Нобелевской премией удостоен медали Дэви Лондонского королевского общества (1997).

УИЛЬЯМ Е. МЕРНЕР (РОД. В 1953 г.)



Нобелевская премия по химии 2014 г.
«За разработку флуоресцентной микроскопии сверхвысокого разрешения (совместно с Э. Бетцигом и Ш. Хеллем).

Родился в Калифорнии. В настоящее время возглавляет химический факультет Стэнфордского университета.

Независимо от Э. Бетцига создал новый метод современной микроскопии — одномолекулярную микроскопию. В 1989 г. стал первым в мире ученым, которому удалось детектировать единичную флуоресцентную молекулу. В это время он работал в исследовательском центре IBM в Сан-Хосе. Спустя восемь лет Мернер, перешедший в Калифорнийский университет в Сан-Диего, где занимался исследованием так называемого зеленого флуоресцентного белка (GFP), открытие и изучение которого уже было удостоено Нобелевской премии в 2008 г. (одним из трех лауреатов тогда стал коллега Мернера по Университету Сан-Диего Роджер Тсин). Мернер обнаружил,

что у одного из вариантов GFP свечение может «включаться» и «выключаться» по воле исследователя. Для этого нужно было воздействовать на белок электромагнитными волнами определенной длины. Ученый сумел рассеять эти молекулы таким

образом, что расстояния между ними превышали 0,2 мкм, т.е. обычный световой микроскоп мог их различить и «увидеть» благодаря флуоресценции.

ЭРИК БЕТЦИГ (РОД. В 1960 г.)

Нобелевская премия по химии 2014 г. «За разработку флуоресцентной микроскопии сверхвысокого разрешения (совместно с У. Мернером и Ш. Хеллем).

Физик-экспериментатор и изобретатель. Родился в штате Мичиган. Работал в компании Bell Labs и на станкостроительном заводе своего отца, а затем в одиночку разрабатывал новые технологии микроскопии. В настоящее время возглавляет лабораторию в исследовательском кампусе Джанелия при Медицинском институте Говарда Хьюза (штат Мэриленд).

В начале 1990-х гг. он безуспешно экспериментировал с так называемой ближнепольной микроскопией в лабораториях Белла (Bell Labs) в Нью-Джерси. В 1995 г. он опубликовал в журнале Optics Letter теоретические принципы, как можно было бы обойти дифракционный барьер за счет манипуляций с молекулами разных цветов под микроскопом и наложения соответствующих изображений друг на друга. Но затем почти на десять лет выпал из научной жизни и вернулся к активным исследованиям только в 2000-х гг., когда познакомился с работами по флуоресцентным белкам, свечением которых можно управлять. В 2006 г. вместе с группой коллег использовал рассеянные группы отдельных молекул, расстояние между которыми превышало предел Аббе (это позволяло их точно локализовать), и за счет совмещения большого количества снимков добился изображения мембраны лизосомы сверхвысокого разрешения. Соответствующая статья, зафиксировавшая этот результат, была опубликована в журнале Science в 2006 г.



ШТЕФАН В. ХЕЛЛЬ (РОД. 23 ДЕКАБРЯ 1962 г.)

Нобелевская премия по химии 2014 г. «За разработку флуоресцентной микроскопии сверхвысокого разрешения» (совместно с Э. Бетцигом и У. Мернером).

Родился в городе Араде (Румыния). Учился в Германии, где и получил докторскую степень. В настоящее время является директором Института биофизической химии Общества Макса Планка в Геттингене и заведующим отделением в Немецком



центре по изучению рака (DKFZ) в Гейдельберге.

С 1990 г. занимался поиском способов преодоления ограничения Аббе, разработал так называемый метод подавления индуцированного излучения (STED). В 1994 г. он опубликовал статью с изложением сути метода: нужно сначала использовать возбуждающий лазерный импульс, активирующий свечение молекул, а затем — гасящий импульс кольцевой формы, способный «вырезать» флуоресцентную область размером меньше пресловутого дифракционного барьера. Но реализовать свои идеи на практике Хеллю удалось только через несколько лет. В 2000 г., уже работая в Институте биофизической химии Макса Планка в Геттингене, куда он перешел из Университета Турку, сумел получить изображения бактерии *Escherichia coli* (кишечная палочка) в недостижимом прежде разрешении.

ГЛОССАРИЙ

(словарь терминов)

- Алкадиены* — непредельные углеводороды, в молекулах которых имеются две двойные связи.
- Алканы* — насыщенные ациклические углеводороды линейного или разветвленного строения, содержащие только простые одинарные (σ) ковалентные связи.
- Алкены* — ненасыщенные углеводороды, алифатические соединения, в молекулах которых имеются двойные ($\sigma + \pi$) ковалентные связи между углеродными атомами.
- Алкилирование* — реакция введения алкильных радикалов в молекулу субстрата.
- Алкильный радикал (алкил)* — радикал, который образуется при удалении одного водородного атома из молекулы алкана.
- Алкиниды* — продукты замещения атома водорода при тройной связи в молекуле алкина на атомы металлов.
- Алкены* — ненасыщенные углеводороды, алифатические соединения, в молекулах которых имеются тройные ($\sigma + 2\pi$) ковалентные связи между углеродными атомами.
- Алкокси-группа* — группа $R-O-$, где R — алкил.
- Алкоксимеркурирование алкенов* — реакция алкенов со спиртами в присутствии ртутьорганических соединений и последующее демеркурирование с образованием простого эфира.
- Альдегиды* — функциональные производные углеводородов, содержащие функциональную группу $HC(O)-$.
- Антифриз* — (от греч. *ἀντί* — против и *англ.* freeze — замерзать) — общее название жидкостей, не замерзающих при низких температурах.
- Арены* — циклические органические соединения, имеющие ароматическую π -электронную систему.
- Арил* — остаток, который образуется при удалении одного водородного атома из формулы арена.
- Ацилирование* — метод введения в молекулу субстрата ацильной группы $RC(O)-$.
- Галогенирование* — реакция присоединения молекулы дигалогена.
- Галоформная реакция* — окисление метилкетонов $RCOCH_3$ до карбоновых кислот дибромом в присутствии гидроксида натрия или гипохлоритами.
- Гетеролитический (ионный) разрыв ковалентной связи* — разрыв ковалентной связи, при котором один из атомов получает оба электрона общей электронной пары, превращаясь в отрицательно заряженный ион — анион (R^-); частица,

потерявшая электрон, приобретает положительный заряд и становится катионом (R^+).

Гибридизация: 1) sp^3 — в процесс гибридизации вовлечены четыре атомные орбитали: одна s -орбиталь и три p -орбитали (тетраэдрическая форма); 2) sp^2 — в процесс гибридизации вовлечены три атомные орбитали: одна s -орбиталь и две p -орбитали (форма равностороннего треугольника); 3) sp — в процесс гибридизации вовлечены две атомные орбитали: одна s -орбиталь и одна p -орбиталь (линейная форма).

Гидратация — химическая реакция присоединения молекулы воды.

Гидрирование — реакция присоединения молекулы H_2 по кратным связям.

Гидрогалогенирование — химическая реакция присоединения галогеноводородов.

Гидролиз — химическая реакция с водой, вызывающая смещение ионного равновесия воды и изменение характера среды.

Гидроформилирование — химическая реакция введения в молекулу субстрата группы $-CHO$.

Гомолитический (радикальный) разрыв ковалентной связи — разрыв ковалентной связи, при котором каждый из двух атомов получает по одному неспаренному электрону из общей электронной пары.

Гомолог — член гомологического ряда.

Гомологизация — химические методы получения высших гомологов из низших и наоборот.

Гомологический ряд — ряд соединений одного класса, в котором каждый член отличается по составу от предшествующего и последующего на одну и ту же группу атомов — гомологическую разность (CH_2).

Гомополимеры — полимеры, образованные чередованием одинаковых структурных фрагментов одного и того же мономера.

Дегидратация — химическая реакция отщепления воды.

Дегидрирование — химическая реакция отщепления диводорода.

Дегидрогалогенирование — химическая реакция отщепления галогеноводорода.

Декарбоксилирование карбоновых кислот — химическая реакция отщепления и деструкции карбоксильной группы, сопровождающаяся выделением диоксида углерода.

Делокализация электронной плотности — равномерное распределение электронной плотности с образованием единой π -системы.

Индуктивный эффект (I) — смещение электронной плотности по системе σ -связей, вызванное различиями в электроотрицательностях атомов.

Изомеризация — взаимные химические превращения структурных изомеров.

Изомерия (от др.-греч. ἴσος — равный и μέρος — доля, часть) — явление, заключающееся в существовании изомеров — химических соединений, имеющих одинаковый состав и молекулярную массу, но различающихся строением или пространственным расположением атомов и, вследствие этого, свойствами.

Изомерия геометрическая — *цис-транс* (E/Z) изомерия, обусловлена различиями в расположении заместителей относительно плоскости π -связи.

Изомерия межклассовая — обусловлена наличием разных функциональных групп.

Изомерия положения — обусловлена различным положением одинаковых функциональных групп или кратных связей при одинаковом углеродном скелете.

Изомерия пространственная — обусловлена различиями в пространственной конфигурации молекул, имеющих одинаковое химическое строение.

Изомерия структурная — обусловлена различиями в химическом строении; включает следующие виды: изомерию углеродной цепи, изомерию положения, валентную изомерию.

Изомерия углеродной цепи — обусловлена различным порядком химических связей между атомами углерода.

Изомеры — химические соединения, имеющие одинаковый состав и молекулярную массу, но различающиеся строением или пространственным расположением атомов и, вследствие этого, свойствами.

Карбанион — анион, в котором отрицательный заряд сосредоточен на атоме углерода.

Карбен — нестабильные соединения двухвалентного углерода с общей формулой $R^1R^2C\cdot$.

Карбокатион — катион, в котором положительный заряд сосредоточен на атоме углерода.

Карбоксилирование — процесс введения карбоксильной группы в молекулу органического соединения.

Карбонильные соединения — органические соединения, содержащие карбонильную группу $>C=O$.

Карбоновые кислоты — функциональные производные углеводородов, содержащие одну или несколько карбоксильных групп $-COOH$.

Катенация атомов — способность атомов одного и того же элемента соединяться друг с другом, образуя длинные цепи.

Каучуки — полимеры алкадиенов (наличие кратных связей в макромолекуле).

Кетены — карбонильные соединения, содержащие кумулированную систему двойных связей $C=C$ и $C=O$.

Кето-енольная таутомерия — обратимая изомерия между формами кетона и непредельного спирта (енола).

Кетоны — функциональные производные углеводородов, содержащие функциональную группу $>C=O$.

Конформация — пространственное расположение атомов в молекуле определенной конфигурации, обусловленное поворотом вокруг одной или нескольких одинарных сигма-связей.

Конформеры — поворотные изомеры.

Краун-эфиры (краун-соединения) (от англ. crown — корона) — макроциклические соединения, в циклах которых содержатся не менее 11 атомов, из которых не менее четырех являются гетероатомами (O, S, N, P и др.), связанными между собой этиленовыми мостиками.

Крекинг — пиролитическое разложение веществ с расщеплением углерод-углеродных связей и образованием алкильных радикалов.

Криптанты — полициклические краун-соединения.

Ксантогеновая реакция — дегидратация спиртов термическим разложением их S-метилксантогенов с образованием алкенов.

Локанты — цифры, указывающие положения заместителей в цепи.

Мезомерия (от греч. mesos — средний, промежуточный и meros — часть) — истинное распределение электронной плотности в молекуле или частице (ионе, радикале) является промежуточным между распределениями, которые можно

представить несколькими классическими структурными формулами (граничными структурами).

Мезомерный эффект (М) — эффект, вызывающий делокализацию электронной плотности по системе π -связей (с участием π -электронной системы).

Мезоформула — структурная формула органического соединения, показывающая истинную делокализацию электронной плотности в молекуле.

Мета-положение — 1,3-положение заместителей в бензольном ядре.

Нитрование — реакция введения нитрогруппы ($-\text{NO}_2$) в молекулы органических соединений.

Нитрозирование — реакция введения нитрозогруппы ($-\text{NO}$) в молекулы органических соединений.

Нуклеофильные реагенты — частицы, имеющие хотя бы одну неподеленную электронную пару или содержащие центры с повышенной электронной плотностью; доноры электронов, например: OH^- , I^- , Cl^- , Br^- , RO^- , NC^- , карбанионы, амины, NH_3 , фосфины.

Озонолиз — реакция с озоном O_3 .

Октановое число — показатель, характеризующий детонационную стойкость топлива, т. е. его способность противостоять самовоспламенению при сжатии в двигателе внутреннего сгорания.

Ориентанты I рода — электронодонорные заместители (алкилы, NH_2 -, HO -, галогены), направляющие замещение в бензольном кольце в *орто*- и *пара*-положения.

Ориентанты II рода — электроакцепторные заместители (NO_2 -, $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{NH}_3^+$), направляющие замещение в бензольном кольце в *мета*-положение.

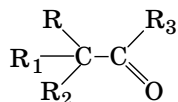
Орто-положение — 1,2-положение заместителей в бензольном ядре.

Пара-положение — 1,4-положение заместителей в бензольном ядре.

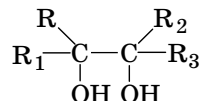
Парафины (парафиновые углеводороды) (от лат. *parum affinis* — не обладающие достаточным родством) — насыщенные углеводороды, алканы.

Пинаколиновая и ретропинаколиновая перегруппировки — взаимные превращения 1,2-диолов и карбонильных соединений — альдегидов и кетонов, сопровождающиеся 1,2-миграцией заместителей — атома Н или групп атомов.

Пинаколины — кетоны, образующиеся из пинаконов в результате пинаколиновой перегруппировки:



Пинаконы — третичные 1,2-диолы:



Пиролиз — термическое разложение органических и неорганических соединений.

Полиены — непредельные углеводороды, в молекулах которых имеются $n > 1$ двойных $\text{C}=\text{C}$ -связей.

Поликонденсация — процесс образования макромолекул из мономеров, сопровождающийся выделением низкомолекулярных продуктов, например H_2O .

Полимеризация — процесс, в результате которого молекулы низкомолекулярных веществ (мономеров) соединяются друг с другом при помощи ковалентных связей в макромолекулы полимеров.

Простые эфиры — органические соединения, имеющие общую формулу $R-O-R'$, где R и R' — углеводородные радикалы.

Реагент — частица, атакующая молекулу субстрата в ходе химической реакции.

Реакция серебряного зеркала — реакция осаждения металлического серебра из аммиачных растворов нитрата серебра альдегидами или муравьиной кислотой.

Риформинг — переработка бензиновых и лигроиновых фракций нефти в процессе получения бензинов.

Свободные радикалы — частицы, содержащие один или несколько неспаренных электронов на внешней электронной оболочке.

Синтез-газ — смесь монооксида углерода (угарного газа) и диводорода.

Сополимеры — полимеры, образованные комбинацией структурных единиц двух и более типов мономеров.

Сопряжение: 1) $\pi-\pi$ — тип сопряжения в молекулах с чередующимися простыми и кратными связями: дополнительное π -перекрывание p -орбиталей, лежащих в одной плоскости; 2) $\pi-p$ — тип сопряжения, реализующийся за счет перекрывания лежащих в одной плоскости двух p -орбиталей, одна из которых участвует в образовании π -связи, а вторая занята неподеленной электронной парой атома; 3) $\pi-\sigma$ — тип сопряжения в соединениях, содержащих алкильную группу, связанную с кратной связью: взаимодействуют p -орбиталь sp - или sp^2 -гибридного атома углерода кратной связи с орбиталью, образующей σ -связь.

Степень полимеризации — число повторяющихся мономерных звеньев в полимерной цепи.

Стереοизомерия — вид изомерии, обусловленный различиями в пространственной конфигурации молекул, имеющих одинаковое химическое строение.

Субстрат — вещество, молекулы которого подвергаются атаке реагента в ходе химической реакции.

Сульфирование — реакция введения сульфогруппы ($-SO_3H$) в молекулы органических соединений.

Таутомерия (от греч. ταύτις — тот же самый и μέρος — мера) — явление обратимой изомерии, при которой изомеры легко переходят друг в друга и одновременно присутствуют в равновесной таутомерной смеси в определенных соотношениях.

Транс-изомеры — геометрические изомеры, у которых заместители расположены по разные стороны от плоскости π -связи.

Фенил — радикал $-C_6H_5$ (Ph), образуемый из бензола в результате потери одного водородного атома.

Фенол — спирт, образованный замещением атома водорода бензола на гидроксильную группу OH.

Формалитовая реакция — качественная реакция на ароматические соединения — конденсация с формальдегидом в присутствии концентрированной серной кислоты.

Функциональная группа — гетероатом или группа атомов, содержащая гетероатом, определяющий основные химические свойства данного соединения.

Циклизация — реакция замыкания цикла.

Цис-изомеры — геометрические изомеры, у которых заместители расположены по одну сторону от плоскости π -связи.

Цис-транс-изомерия — вид пространственной изомерии.

Цвиттер-ион (от нем. *zwitter* — гибрид) — электронейтральная частица, имеющая в своей структуре фрагменты, несущие как отрицательный, так и положительный заряды, локализованные на несоседних атомах.

Электрофильные реагенты — частицы с дефицитом электронов, акцепторы электронов, например: H^+ , H_3O^+ , Br^+ , AlCl_3 , BF_3 , SO_3 , TiCl_4 , SnCl_4 , O_3 , ROOR , Fe^{3+} , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.

Эффект сопряжения (M) — эффект, вызывающий делокализацию электронной плотности по системе π -связей (с участием π -электронной системы).

E-изомеры (от нем. *entgegen* — напротив) — старшие заместители находятся в *транс*-положении.

Z-изомеры (от нем. *zusammen* — вместе) — старшие заместители находятся в *цис*-положении.

ИМЕННЫЕ РЕАКЦИИ И ТЕРМИНЫ

А

Адамса катализатор — катализатор реакции гидрирования: платина, образующаяся непосредственно в ходе реакции восстановлением диоксида платины PtO_2 .

Аллана — Робинсона реакция — синтез флавонов и изофлавонов из гидроксикарбонильных соединений и ангидридов карбоновых кислот.

Анджели — Римини реакция — синтез гидроксамовых кислот из альдегидов.

Андрусова метод — метод получения циановодородной кислоты каталитическим окислением смеси метана и аммиака при высоких температурах.

Анри реакция — получение нитроспиртов альдольной конденсацией альдегидов с нитросоединениями в присутствии оснований.

Аппеля реакция — получение алкилхлоридов и алкилбромидов из спиртов при их взаимодействии с тетрахлор- или тетрабромметаном и трифенилфосфином.

Арбузова реакция — алкилирование триалкилфосфитов алкилгалогенидами с образованием диалкилфосфонатов.

Ардта — Эйстерта синтез — перевод карбоновой кислоты в ее гомолог реакцией ее ацилхлорида с диазометаном и последующим гидролизом.

Аррениуса кислота — вещество, диссоциирующее в водном растворе с образованием катионов водорода H^+ .

Аррениуса основание — вещество, диссоциирующее в водном растворе с образованием гидроксид-ионов OH^- .

Б

Байера проба — качественное доказательство наличия $\text{C}=\text{C}$ -связи в органических соединениях обесцвечиванием перманганата калия.

Байера теория напряжений — зависимость стабильности углеводородных циклов от величины углов между углерод-углеродными связями: в плоских циклических углеводородах рассчитанное отклонение от тетраэдрического угла ($109^\circ 28'$) ограничено энергией напряжения.

Байера — Виллигера окисление — окисление кетонов пероксикислотами до карбоновых кислот (сложных эфиров или лактонов).

Байера — Дрексена синтез — синтез индиго конденсацией нитробензальдегида с ацетоном.

Бамбергера перегруппировка — внутримолекулярная перегруппировка N-фенилгидроксиламинов до соответствующих 4-аминофенолов в водных растворах кислот.

Барбье реакция — одностадийная процедура получения спиртов из альдегидов или кетонов их реакцией с алкил-, арил-, винил- или аллил-галогенидами в присутствии металлов (Li, Mg, Sn, Pb, Zn, Sm) или их солей.

Барбье — Виланда дегградация — многостадийная (PhMgX , HX , As_2O_3 , CrO_3) дегградация алифатических карбоновых кислот, приводящая к образованию гомологов, содержащих на одну CH_2 -группу меньше (предшествующих в гомологическом ряду).

Бартона декарбоксилирование — радикальное декарбоксилирование карбоновых кислот через соответствующие тиокарбонильные производные.

Бейльштейна правило — если оба заместителя в ароматическом кольце принадлежат к одну и тому же ориентирующему типу, то преобладающее направление замещения определяется тем из них, влияние которого сильнее.

Бейльштейна проба — качественное доказательство присутствия хлора в органическом соединении путем его прокаливании на окисленной медной проволоке (окрашивание пламени).

Бекманна метод — определение относительной молекулярной массы путем измерения понижения точки замерзания раствора.

Бекманна перегруппировка — превращение оксимов в замещенные амиды кислот под действием PCl_5 (в случае оксимов циклических кетонов происходит увеличение цикла).

Бенедикта проба — обнаружение алифатических альдегидов действием водного раствора, содержащего сульфат меди (II), карбонат натрия и цитрат натрия при нагревании (образуются красные, желтые, зеленые осадки).

Бергмана реакция — циклизация ендинов с образованием 1,4-бензеноидного дирадикала.

Бергюса процесс — образование углеводородов гидрированием угля при высоких температурах (порядка 450°C) и давлениях (около 300 атм) в присутствии или отсутствии катализаторов.

Бертло метод — общий метод восстановления органических соединений йодоводородом.

Бетти реакция — реакция ароматических альдегидов + первичных ароматических или гетероциклических аминов + фенолов с образованием α -аминобензилфенолов.

Бешана восстановление — превращение ароматических нитросоединений в соответствующие анилины действием железа в растворе хлороводородной кислоты.

Берча восстановление — селективное 1,4-восстановление ароматических и гетероароматических соединений натрием в жидком аммиаке с образованием дигидропроизводных.

Блана реакция (I) — прямое введение хлорметильной группы в ароматическое ядро реакцией с формальдегидом и хлороводородом в присутствии хлорида цинка.

Блана реакция (II) — циклизация дикарбоновых кислот при нагревании с уксусным ангидридом с образованием циклических ангидридов или кетонов.

Блана правило — правило определения результата реакции циклизации дикарбоновых кислот в реакции Блана (ангидрид в случае 1,4- и 1,5-дикислот или кетон в случае 1,6-дикислот).

Бодру реакция — получение замещенных амидов кислот из сложных эфиров и ариламиномагнийгалогенидов.

Бодру — Чичибабина реакция — получение алифатических и ароматических альдегидов реакцией магнийорганических соединений с ортомуравьиным эфиром и последующим гидролизом образовавшегося ацетала.

Бородина — Хундликера реакция — действие галогенов на серебряные соли карбоновых кислот с образованием соответствующих алкилгалогенидов.

Бородина реакция — разложение карбамида на диоксид углерода, воду и диазот под действием NaBrO .

Брауна метод — метод получения спиртов реакцией гидроборирования алкенов.

Брауна реакция — превращение четвертичных аминов в дизамещенные цианамиды под действием бромциана.

Бреди тест — реакция альдегидов с 2,4-динитрофенилгидразином с образованием окрашенных фенилгидразонов: с алифатическими альдегидами — желтый или оранжевый осадок, с ароматическими альдегидами — красный осадок.

Бредта правило — условия, ограничивающие возможность образования двойных связей между углеродными атомами в голове моста бициклических соединений.

Бренстеда кислота — соединение, способное быть донором протонов.

Бренстеда основание — соединение, способное быть акцептором протонов.

Бунзена — Роско закон — количественный закон фотохимии, согласно которому количество фотопродукта определяется произведением интенсивности падающего света на время его воздействия на вещество.

Бурда синтез — региоспецифичный синтез алкенов из альдегидов и реагентов Гриньяра путем восстановительного элиминирования галогена и алкокси-группы при действии цинка.

Бутлерова реакция — автокаталитическая реакция синтеза различных сахаров из формальдегида в слабощелочных водных растворах в присутствии ионов металлов, например кальция.

Бэйлиса — Хиллмана — Морита реакция — получение аллиловых спиртов из альдегидов и некоторых кетонов взаимодействием с активированными алкенами в присутствии третичных фосфинов.

Бэмфорда — Стивенса реакция — получение алкенов и/или диазоалканов разложением тозилгидразонов под действием алколюлятов в протонных растворителях.

Бюхерера реакция — получение β -нафтиламина из β -нафтола реакцией с гидросульфитом аммония и концентрированным аммиаком.

В

Вагнера — Меервейна перегруппировка — изомеризация углеродного скелета молекул циклических соединений в процессе нуклеофильного замещения, присоединения или элиминирования, сопровождающаяся миграцией алкильной или арильной группы к соседнему атому углерода — катионному центру.

Вагнера — Юрегга реакция — 1,4-присоединение малеинового ангидрида к 1,1-диарилэтиленам и последующая ароматизация образовавшихся аддуктов в 1-арилнафталины под действием дегидрирующих агентов.

Вагнера окисление — окисление органических соединений, содержащих двойную связь, действием 1–3% -ного раствора перманганата калия в *цис*- α -гликоли в щелочной среде.

Ваккера способ — техническое получение уксусного ангидрида реакцией кетена с ледяной уксусной кислотой.

Ваккера — Хехста способ — окисление алкенов кислородом воздуха в водном растворе смеси хлорида палладия и хлорида меди (II).

Валлаха перегруппировка — изомеризация азоксибензолов в *n*-гидроксиазобензолы под действием сильных кислот.

Вальдена обращение — инверсия конфигурации на хиральном центре при реакциях замещения.

Вальша модель — модель электронной конфигурации циклопропана с sp^2 -гибридными орбиталями.

Вант-Гоффа принцип оптической аддитивности — правило, согласно которому молекулярное вращение соединения с несколькими асимметрическими центрами

представляет собой алгебраическую сумму долей молекулярных вращений асимметрических центров, так называемых ротофоров.

Велера синтез — получение мочевины из цианата аммония при нагревании в водном растворе — первый в истории пример синтеза органического вещества из неорганического.

Вилкинсона катализатор — катализатор реакции гидрирования при нормальном давлении: хлор-трис(трифенилфосфин)родий (I).

Вильсмейера — Хаака комплекс — комплекс из N-метилформанилида и фосфороксихлорида.

Вильсмейера — Хаака синтез — введение карбонильной группы в ароматическое кольцо. Формилирование ароматических соединений с помощью комплекса Вильсмейера — Хаака.

Вильямсона синтез — синтез простых эфиров алкилированием алкоголятов или фенолятов щелочных металлов алкилгалогенидами.

Виттига перегруппировка — перегруппировка простых эфиров в спирты под действием фенолития.

Виттига реакция — стереоселективный синтез алкенов реакцией карбонильных соединений с алкилиденфосфоранами (замена карбонильной группы C=O на C=C).

Вольфа — Кижнера реакция — восстановление карбонильной группы альдегидов или кетонов до метиленовой группы нагреванием их гидразонов в присутствии сильных оснований.

Вольфштейна — Бетерса реакция — окислительное нитрование бензола в оксинитросоединения действием азотной кислоты в присутствии солей ртути.

Воля — Циглера реакция — селективное бромирование алкенов в аллильное положение с помощью N-бромсукцинимид (N-бромацетамида, N-бромфталымид).

Вудварда — Хоффмана правило — принцип сохранения орбитальной симметрии для описания стереохимии согласованных реакций.

Вюрца реакция — получение насыщенных углеводородов конденсацией алкилгалогенидов под действием металлического натрия.

Вюрца — Фиттига реакция — реакция галогенбензолов с алкилгалогенидами в присутствии натрия с образованием соответствующих алкилбензолов.

Г

Габриеля синтез — получение первичных аминов реакцией алкилгалогенидов с фталимидом калия.

Ганча синтез (I) — синтез замещенных пиридинов конденсацией β-дикарбонильных соединений с альдегидами и аммиаком.

Ганча синтез (II) — синтез замещенных пирролов конденсацией ацетоуксусного эфира, α-хлоркетонов и аммиака или аминов.

Ганча синтез (III) — синтез тиазолов конденсацией α-галогенкарбонильных соединений (альдегидов, кетонов, карбоновых кислот) или их производных (ацеталей) с тиоамидами.

Гаттерманна синтез — формилирование фенолов или их эфиров действием смеси циановодородной и хлороводородной кислот в присутствии кислот Льюиса (AlCl₃ и ZnCl₂).

Гаттерманна — Коха синтез — формилирование ароматических соединений действием оксида углерода (II) и хлороводорода (частный случай реакции Фриделя — Крафта).

Гелля — Фольгарда — Зелинского реакция — реакция диброма с карбоновыми кислотами в присутствии фосфора с образованием α-бромкарбоновых кислот.

Гербе реакция — процесс каталитической конденсации первичных алифатических спиртов, не имеющих разветвления в α -положении.

Гиббса реакция — каталитическое окисление нафталина кислородом воздуха с образованием фталевого ангидрида.

Гилмана купраты — медьорганические соединения с общей формулой R_2CuLi , полученные из литийорганических соединений и галогенидов меди (I).

Гилмана реагент — реагент для обнаружения соединений Гриньяра.

Гинсберга проба — реакция аминов с бензолсульфонилхлоридом, позволяющая различать и разделять первичные, вторичные и третичные амины.

Гирарда реагент — качественный реактив на карбонильные соединения: образует с ними растворимые в воде гидразоны, легко отделяемые от сопутствующих нерастворимых веществ.

Глайзера реакция — образование алкадиенов окислением алкинов кислородом воздуха в присутствии солей одновалентной меди в спиртовом растворе аммиака.

Голлемана правила ориентации — ориентанты I рода \rightarrow орто- и пара-положения; ориентанты II рода \rightarrow мета-положение.

Гольдшмидта процесс — промышленный процесс получения муравьиной кислоты реакцией оксида углерода (II) с гидроксидом натрия.

Гомберга реакция — получение триарилметильных радикалов дегалогенированием при действии серебра, цинка, ртути на соответствующие галогениды в темноте.

Гомберга — Бахманна реакция — получение диариллов конденсацией солей диазона с ароматическими или гетероциклическими соединениями под действием водной щелочи.

Гофмана перегруппировка — перегруппировка амидов карбоновых кислот в амины под действием щелочного раствора диброма.

Гофмана правило — при расщеплении четвертичных аммониевых солей под действием оснований образуется наименее замещенный алкен.

Гофмана реакция (I) — качественная реакция для обнаружения аминов: реакция первичных аминов с хлороформом в щелочной среде, приводящая к изонитрилам.

Гофмана реакция (II) — реакция прямого алкилирования аминов алкилгалогенидами.

Гофмана реакция (III) — реакция расщепления четвертичных аммониевых солей под действием оснований.

Гребе — Ульмана реакция — получение карбазолов термическим расщеплением бензотриазолов.

Гриньяра реагент — эфирный раствор магнийорганического соединения, получаемый реакцией магния и алкилгалогенида в абсолютном диэтиловом эфире.

Гриньяра реакция — присоединение магнийорганического соединения к полярным кратным связям (особенно к карбонильной группе).

Гриньяра соединение — магнийорганическое соединение, существующее в растворе в виде димолекулярного комплекса.

Грундмана синтез — четырехстадийный синтез алифатических и ароматических альдегидов из хлорангидридов кислот с тем же числом углеродных атомов ($CH_2N_2-AsO_2H-N_2-Pb(OAc)_4$).

Грэбе — Ульманна синтез — реакция получения карбазолов термическим расщеплением бензотриазолов.

Густавсона синтез — дегалогенирование дигалогеналканов в присутствии магния или цинка с образованием циклоалканов.

Д

Дакина реакция — окисление ароматических *o*- или *p*-гидроксильдегидов до многоатомных фенолов действием пероксида водорода в водном растворе щелочи.

Дакина — Веста реакция — реакция аминокислот с уксусным ангидридом в присутствии оснований с образованием α -ацетамидокетонов.

Дарзена — Неницеску синтез — ацилирование алкенов ацилхлоридами или ангидридами кислот, катализируемое кислотами Льюиса.

Даффа реакция — формилирование фенолов действием уротропина в кислой среде.

Демьянова перегруппировка — расширение или сужение алициклов на один атом углерода при дезаминировании первичных циклических аминов азотистой кислотой.

Джонса окисление — мягкое окисление спиртов до карбоновых кислот в ацетоне обработкой реактивом Джонса при температуре 15–20°C.

Джонса реактив — раствор оксида хрома (VI) в разбавленной серной кислоте.

Дикманна конденсация — внутримолекулярная циклизация эфиров дикарбоновых кислот при условиях конденсации Кляйзена.

Дильса — Альдерара реакция (диеновый синтез) — реакция 1,4-цикло-присоединения алкена к сопряженному диену с образованием производного циклогексена.

Дильса — Альдера аддукт — продукт реакции Дильса — Альдера.

Дрейдinга модели — скелетные молекулярные модели из стальных стержней и трубок, соединенных в точке, изображающей ядро атома, под углами, равными валентным.

Дьюара бензол — валентный изомер бензола — бицикло[2.2.0]гекса-2,5-диен:



Дюма метод — количественный метод определения содержания азота в органических соединениях.

Дюма реакция — декарбоксилирование солей карбоновых кислот сплавлением со щелочью (обычно NaOH или KOH) с образованием алканов.

З

Зайцева правило — отщепление галогеноводородов от алкилгалогенидов или воды от спиртов таким образом, что вместе с галогеном или гидроксильной группой уходит водород от наименее гидрогенизированного соседнего атома углерода.

Зандмеера реакция — замена диазониевой группы на галоген или цианогруппу в ароматических и гетероароматических соединениях, катализируемая солями меди (I).

Захсе — Бартоломея способ — технический способ получения ацетилена сжиганием смеси природного газа с воздухом.

Зелинского катализ — каталитическое диспропорционирование циклогексадиена и циклогексена (Pd, 200°C) до бензола и циклогексана.

Зелинского реакция — тримеризация этина (ацетилена) при его пропускании над активированным углем при температуре 400°C с образованием бензола.

Земмлера — Вольфа реакция — перегруппировка оксимов α,β -непредельных алициклических кетонов в ароматические амины под действием бекмановской смеси (уксусный ангидрид, уксусная кислота, насыщенная HCl).

Зинина реакция — метод получения ароматических аминов восстановлением нитросоединений.

Зонна — Мюллера метод — многостадийный синтез ароматических альдегидов из амидов кислот ($\text{PCl}_5 + \text{SnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$) через промежуточное образование иминхлоридов и анилов.

И

Иванова реагенты — магнийгалогенопроизводные солей арилуксусных кислот.

Иоцича реактивы — магнийгалогенопроизводные алкинов — алкинилмагнийгалогениды.

К

Кана — Ингольда — Прелога (CIP) система — правило для определения абсолютной конфигурации хирального соединения.

Канниццаро реакция — реакция окислительно-восстановительного диспропорционирования ароматических альдегидов в щелочной среде до соответствующих спиртов и анионов карбоновых кислот.

Кастро — Стефенса реакция — синтез арилалкинов реакцией ацетиленидов меди с арилгалогенидами.

Кекуле формула — формула бензола в виде шестичленного цикла с чередованием двойных и одинарных углерод-углеродных связей.

Кекуле — Вант-Гоффа модели — скелетные молекулярные модели из шариков, соединенных отрезками проволоки.

Келе реакция — каталитическое хлорметилирование ароматических соединений действием формальдегида и хлороводорода.

Кенига соль — продукт реакции N-цианопиридиниум бромид с N-метиламином.

Киельдаля метод — метод количественного определения азота в органических соединениях.

Кижнера синтез — синтез замещенных циклопропанов замыканием циклопропанового цикла при термическом разложении пиразолинов, образующихся при взаимодействии α,β -непредельных альдегидов или кетонов и гидразина.

Кижнера — Вольфа реакция — реакция каталитического разложения гидразонов с восстановлением карбонильной группы альдегидов или кетонов в метиленовую группу.

Кирхгофа реакция — получение глюкозы гидролизом крахмала при нагревании в присутствии разбавленной серной кислоты.

Клайзена конденсация — катализируемая основаниями конденсация молекул эфиров карбоновых кислот, содержащих активные метиленовые группы, до β -кетозэфиров, например образование ацетоуксусного эфира конденсацией двух молекул этилацетата в присутствии этилата натрия.

Клайзена перегруппировка — перегруппировка аллиловых эфиров фенолов в соответствующие аллилзамещенные фенолы.

Клауса диагональная формула — центросимметричная формула бензола.

Клемменса восстановление — восстановление карбонильной группы кетонов и альдегидов до метиленовой группы действием амальгамированного цинка в хлороводородной кислоте.

Клемменсена реакция — восстановление карбонильной группы в ароматических и жирно-ароматических кетонах с помощью амальгированного цинка и соляной кислоты с образованием алкилбензолов с первичной алкильной группой.

Кневенагеля конденсация — конденсация соединений с активной метиленовой группой (как правило, малоновой кислоты и ее производных) с альдегидами или кетонами в присутствии оснований.

Кнорра синтез — образование производных пиразола из гидразинов, гидразидов, семикарбазидов и аминогуанидинов конденсацией с 1,3-дикарбонильными соединениями.

Коллинза реагент — реагент для окисления или дегидрирования первичных спиртов до альдегидов (триоксид хрома в пиридине).

Кольбе реакция — образование насыщенных углеводородов при электролизе растворов натриевых либо калиевых солей карбоновых кислот.

Кольбе синтез — получение нитрилов из алкилгалогенидов и цианида калия.

Кольбе — Шмидта синтез — получение салициловой кислоты из фенолята натрия и диоксида углерода.

Коновалова реакция — нитрование алифатических соединений разбавленной азотной кислотой.

Корея — Хоузе синтез — получение углеводородов из алкилгалогенидов реакцией с литийдиалкилкупратами.

Кори реагент — хлорохромат пиридиния, $\text{PCC} (\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+\text{CrO}_3\text{Cl}^-)$ — окислитель для окисления первичных спиртов до альдегидов.

Коупа перегруппировка — внутримолекулярная термическая изомеризация 1,5-диенов, сопровождающаяся миграцией аллильной группы от C-3 к C-1 и сдвигом двойных связей.

Коупа реакция — термическое разложение N-оксидов третичных аминов с образованием алкенов и N,N-дизамещенных гидроксиламинов.

Коха — Хаафа карбоксиляция — синтез третичных карбоновых кислот действием на оксокарбениевые ионы монооксидом углерода, получаемого *in situ* из муравьиной кислоты в концентрированной серной кислоте.

Крама правило — прогнозирование конфигураций спиртов, образующихся при восстановлении кетонов комплексными гидридами металлов, щелочными металлами, амальгамой Na, а также при реакциях кетонов с металлоорганическими соединениями.

Крафта деградация — уменьшение углеродной цепи алифатических карбоновых кислот на один атом углерода нагреванием их кальциевых или бариевых солей с ацетатом кальция и последующим окислением образовавшихся метилкетонов.

Криге окисление — оксидативное расщепление 1,2-гликолей под действием тетраацетата свинца в ледяной уксусной кислоте.

Кулинковича реакция — синтез циклопропанолов реакцией сложных эфиров с реагентами Гриньяра, содержащими атом водорода в β -положении, в присутствии тетраизопропоксида титана.

Куна — Винтерштайна реакция — получение алкенов, полиенов или кумуленов действием диiodида фосфора на α -гликоли.

Куриуса перегруппировка — термическая перегруппировка азидов карбоновых кислот в изоцианаты с последующим гидролизом, приводящая к образованию первичных аминов.

Кучерова метод — промышленный способ получения ацетальдегида и уксусной кислоты путем превращения ацетиленов в ацетальдегид в присутствии солей ртути.

Кучерова реакция — реакция каталитической гидратации алкинов в присутствии солей ртути (II) в кислой водной среде с образованием карбонильных соединений.

Л

Ладенбурга бензол — валентный изомер бензола (призман):



Лассеня проба — качественная проба на присутствие азота в органическом соединении: сплавление образца с кусочком металлического калия или натрия и последующее открытие цианид-иона в водном щелочном растворе.

Лавессона реагент — реагент для замены атома кислорода на атом серы в амидах кислот.

Лебедева реакция — получение бутадиена каталитическим пиролизом этанола.

Лебедева метод — метод получения синтетического каучука полимеризацией бутадиена в присутствии металлического натрия в качестве катализатора.

Летса реакция — синтез нитрилов нагреванием карбоновых кислот или их солей с тиоцианатами металлов.

Либермана реакция — цветная реакция для доказательства наличия нитрит- и нитрозогрупп в органическом соединении.

Либиха печь — аппарат для сжигания органических соединений для определения содержания углерода и водорода.

Линдлара катализатор — Pd/PbO/CaCO_3 . Катализатор для стереоселективного гидрирования алкинов до *цис*-алкенов.

Лойха ангидрид — ангидрид глицин-N-карбоновой кислоты, получаемый из глицина и фосгена.

Лоссена перегруппировка — превращение гидроксамовых кислот или их ацильных производных в изоцианаты при нагревании в присутствии или отсутствии дегидратирующих агентов.

Лукаса проба — действие на спирт смеси хлороводородной кислоты и хлорида цинка.

Львова — Шешукова реакция — реакция хлорирования алкенов в α -положение к двойной связи, сопровождающаяся аллильным сдвигом.

Льюиса кислота — соединение, способное быть акцептором электронной пары.

Льюиса основание — соединение, способное быть донором электронной пары.

Льюиса теория ковалентной связи — теория, объясняющая механизм образования ковалентной связи обобщением валентных электронов взаимодействующих атомов и созданием общих электронных пар.

М

Майласа гидроксilaция — каталитическое гидроксiliрование алкенов пероксидом водорода в присутствии оксидов металлов с образованием гликолей.

МакМурри реакция — восстановительное присоединение карбонильных соединений к алкенам, катализируемое титаном.

Манниха основание — β -аминокетон, образующийся в реакции Манниха.

Манниха реакция — конденсация кетонов с формальдегидом и первичными или вторичными аминами.

Марковникова правило — в реакции присоединения водородсодержащих соединений (протонных кислот или воды) к несимметрично замещенной двойной связи атом водорода преимущественно присоединяется к наиболее гидрогенизованному атому углерода двойной связи.

Меервейна — Понндорфа — Верлея восстановление — восстановление карбонильных соединений до спиртов алкоголятами алюминия, например изопропилатом алюминия.

Меервейна — Шустера реакция — арилирование алкенов и α,β -ненасыщенных карбонильных соединений солями арилдиазония.

Мейера проба — способ химической идентификации первичных, вторичных и третичных спиртов реакцией их нитропроизводных с азотистой кислотой.

Меншуткина реакция — реакция алкилирования третичных аминов алкилгалогенидами в полярных растворителях с образованием четвертичных аммониевых солей.

Меррифилда синтез — автоматизированный твердофазный синтез пептидов средней длины цепи.

Миньонака реакция — восстановительное аминирование карбонильных соединений действием смеси диводорода с аммиаком или аминами под давлением в присутствии катализаторов (Pt, Pd).

Михаэля конденсация — нуклеофильное присоединение соединений с активной метиленовой группой (ацетоуксусный, малоновый эфиры) к активированной C=C связи α,β -ненасыщенных карбонильных соединений.

Михаэля акцептор — α,β -ненасыщенные карбонильные соединения, участвующие в конденсации Михаэля.

Михаэля донор — соединения с активной метиленовой группой, участвующие в конденсации Михаэля.

Михаэля — Арбузова реакция — реакция триалкилфосфитов с алкилгалогенидами, приводящая к эфирам алканфосфоновых кислот.

Михлера кетон — 4,4'-бис-диметиламинобензофенон, получаемый из фосгена и N,N-диметиланилина в присутствии хлорида цинка.

Мицунобу реакция — реакция замены гидроксильной группы спиртов на различные функциональные группы под действием трифенилфосфина и диэтилового эфира азодикарбоновой кислоты ($C_2H_5O_2CN=NCOC_2H_5$, DEAD).

Мюллера — Рохова синтез — получение дихлордиметилсилана из метиленхлорида и кремния в присутствии меди в качестве катализатора.

Н

Назарова реакция — циклизация дивинилкетонов с образованием замещенных циклопентенонов.

Наметкина перегруппировка — катализируемая кислотами изомеризация соединений терпенового ряда в результате миграции одной из *гем*-метильных групп к соседнему атому углерода.

Натта катализатор — катализатор стереорегулярной полимеризации несимметричных алкенов методом Натта.

Несмеянова реакция — получение арилхлоридов ртути из солей диазония и хлорида ртути (II).

Несслера реактив — щелочной водный раствор тетраидомеркурата (II) калия $K_2[HgI_4]$ для определения оксиаминокислот.

Нефа реакция — получение карбонильных соединений путем катализируемого кислотами гидролиза аци-форм нитросоединений (нитроновых кислот).

Нефа синтез — получение ацетиленовых спиртов присоединением ацетиленидов металлов к кетонам.

Ниландера реагент — щелочной раствор гидроксида висмута (III) с винной кислотой.

Нормана реактив — алкен-1-илмагнийгалогенид, получаемый реакцией магния с алкен-1-илгалогенидами в тетрагидрофуране.

Ньюмена проекция — способ визуализации конформаций углерод-углеродных связей: ближайший атом углерода представлен точкой, а задний — кругом.

О

Оппенауэра окисление — окисление спиртов до альдегидов или кетонов, катализируемое алкоголятами алюминия.

Остромысленского реакция — каталитическая конденсация ацетальдегида с этиловым спиртом с образованием бутадиена-1,3.

П

Пааля — Кнорра синтез — образование пирролов при нагревании 1,4-дикетонов с аммиаком (в присутствии водоотнимающих средств образуются фураны).

Патерно — Бюхи реакция — образование оксетанов в результате циклоприсоединения фотоактивированных кетонов к алкенам.

Паули реакция — качественная реакция на аминокислоты гистидин и тирозин — окрашивание в вишнево-красный цвет в результате взаимодействия гистидина с *n*-диазобензолсульфоновой кислотой в присутствии Na_2CO_3 .

Перкина реакция — получение β -арилакриловых кислот (коричной кислоты, ее производных и аналогов) взаимодействием ароматических альдегидов с ангидридами карбоновых кислот в присутствии основных катализаторов.

Перкина синтез — получение алициклических соединений алкилированием β -дикарбонильных соединений дигалогеналканами в присутствии алкоголейтов.

Петерсона реакция — превращение карбонильного соединения в алкен путем активации «кислой» CH -группы.

Пехмана синтез — циклоприсоединение алифатических диазосоединений к алкинам с образованием пиразолов.

Питцера напряжение — конформативное напряжение, возникающее вследствие стерических взаимодействий водородных атомов, связанных с соседними атомами углерода.

Прелога напряжение — конформативное напряжение, возникающее вследствие взаимодействия несвязанных атомов или групп атомов (например, двойных связей или функциональных групп).

Прилежаева реакция — образование эпоксидов в реакции алкенов с пероксикислотами.

Принса реакция — катализируемая кислотами реакция формальдегида с алкенами с образованием 1,3-диолов.

Пшорра синтез — получение производных фенантрена конденсацией ароматических *o*-нитроальдегидов с арилуксусными кислотами и последующими превращениями продуктов конденсации.

Р

Раймера — Тиманна синтез — *орто*-формилирование фенолов хлороформом в присутствии сильного основания.

Рашига метод — промышленное получение фенола из бензола посредством каталитического оксихлорирования и последующего гидролиза водяным паром.

Реппе синтезы — четыре синтеза на базе алкинов: винилирование, этинилирование, циклизация и карбонилирование.

Реформатского реакция — получение эфиров β -гидроксикарбоновых кислот из цинкорганических производных эфиров α -галогенкарбоновых кислот и карбонильных соединений.

Рихтера реакция — превращение *пара*-замещенных нитробензолов в бензойные кислоты под действием цианида калия в этаноле.

Розенмунда — Брауна синтез — получение ароматических нитрилов реакцией арилбромидов с цианидом меди (I).

Розенмунда восстановление — получение алифатических, ароматических, алициклических и гетероциклических альдегидов каталитическим восстановлением хлорангидридов кислот.

Розенмунда — Зайцева реакция — селективное каталитическое восстановление ацилхлоридов водородом до алифатических, ароматических, алициклических и гетероциклических альдегидов.

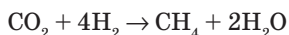
Ружички синтез — получение макроциклических кетонов пиролизом солей дикарбоновых кислот в вакууме.

Ренея никель — скелетный никель — твердый микрокристаллический пористый никелевый катализатор, получаемый вымыванием алюминия из никель-алюминиевого сплава концентрированным раствором щелочи; впервые предложен американским инженером Мюрреем Ренеем в 1926 г.

С

Сабатье — Сандерана метод — метод каталитического восстановления органических соединений в газовой фазе пропусканием над никелевым катализатором смеси водорода с парами восстанавливаемого вещества.

Сабатье процесс — каталитическая (Ni, Ru/Al₂O₃) реакция диоксидом углерода с водородом при нагревании и повышенном давлении с образованием метана и воды:



Сабатье — Сандерана реакция — жидкофазное гидрирование этена до этана в присутствии мелкоизмельченного никеля в качестве катализатора.

Савича реакция — получение алкинов из дигалогенпроизводных алканов.

Свартса реакция — перевод алкилгалогенидов в алкилфториды фторидами металлов в качестве фторирующего средства.

Сверна окисление — окисление первичных спиртов до альдегидов диметилсульфоксидом, активированным оксалилхлоридом.

Сегнетова соль — компонент реактива Фелинга: тартрат калия-натрия.

Селиванова реакция — качественная цветная реакция для обнаружения гидроксиметилфурфура.

Селиванова проба — качественная реакция на фруктозу — вишнево-красное окрашивание в присутствии резорцина и соляной кислоты.

Симмонса — Смита реакция — синтез циклопропанов реакцией алкенов с цинк-органическим соединением, полученным из диодметана.

Скраупа синтез — получение хиолина из анилина и глицерина в присутствии нитробензола в качестве дегидрирующего средства.

Соммле реакция — реакция алкилгалогенидов с уротропином, приводящая в результате последующего гидролиза к альдегидам.

Стефена синтез — получение ароматических и гетероциклических альдегидов из нитрилов действием хлорида олова (II) и хлороводорода с последующим гидролизом.

Стилле реакция — реакция кросс-сочетания органических соединений олова с арил- или алкенилгалогенидами, трифлатами, арильдиазониевыми или йодониевыми солями, катализируемая комплексами Pd (0).

Стьюарта — Бриглеба модели — объемные молекулярные модели органических соединений.

Судзуки реакция — реакция сочетания арил-винил-бороновых кислот с арил- или винил-галогенидами, катализируемая комплексами Pd (0)

Т

Тайрера сульфонация — получение бензолсульфокислоты сульфированием бензола серной кислотой.

Тebbe реагент — металлоорганическое соединение для получения енольных эфиров из эфиров карбоновых кислот.

Тейхманна кристалл — кристалл гема из гемоглобина.

Тильманна реагент — реагент для количественного определения аскорбиновой кислоты: 2,6-дихлорфенол-индофенол.

Тиндаля эффект — эффект при прохождении света через раствор высокомолекулярного соединения.

Тиффено реакция — реакция 1-аминометилциклоалканолов-1 с азотистой кислотой, сопровождающаяся расширением кольца и приводящая к циклоалканонам.

Тищенко реакция — диспропорционирование альдегидов в присутствии алколатов алюминия в безводной среде с образованием сложных эфиров.

Толленса реагент — аммиачный раствор нитрата серебра $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$.

Толленса реакция — реакция серебряного зеркала: реакция альдегидов с аммиачным раствором нитрата серебра.

Торпа реакция — димеризация нитрилов в присутствии оснований с образованием иминонитрилов. В случае динитрилов происходит циклизация.

Трофимова реакция — взаимодействие ацетилена с оксимами кетонов в присутствии сильного основания, приводящее к образованию пиррольного кольца.

Траубе синтез — лабораторный метод синтеза пурина циклизацией 4,5-диаминопиримидина под действием муравьиной кислоты или формамида.

У

Уайтинга реакция — восстановление алкиндиолов в диены алюмогидридом лития.

Ульмана реакция (II) — получение бифенила конденсацией йодбензола при нагревании с медной бронзой.

Уилкинсона катализатор — гомогенный катализатор жидкофазного гидрирования алкенов $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}_3\text{RhCl}$.

Ульмана реакция (III) — получение высших ароматических гомологов из арилгалогенидов действием порошкообразной меди.

Ульмана реакция (I) — получение трифениламина из дифениламина и йодбензола в присутствии медной бронзы.

Уреха реакция — получение циангидринов при действии кислоты на смесь кетона с цианидом калия в водном растворе.

Ф

Фаворского реакция (I) — перегруппировка алкинов в аллены, сопровождаемая миграцией двойной связи в углеродной цепи, катализируемая сильными основаниями (ацетилен-алленовая перегруппировка).

Фаворского реакция (II) — присоединение карбонильных соединений к алкинам с концевой тройной связью в присутствии сильных оснований с образованием спиртов.

Фаворского реакция (II) — конденсация алкинов со спиртами в присутствии щелочей с образованием алкенильных эфиров.

Фаворского — Бабаяна реакция — присоединение карбонильных соединений к алкинам в присутствии сильных оснований с образованием спиртов.

Фаворского — Ренне реакция — промышленный способ получения пропаргилового спирта и бутин-2-диола-1,4 путем присоединения ацетилена к формальдегиду.

Фаворского — Шостаковского метод — получение виниловых эфиров реакцией этина со спиртами в присутствии твердой щелочи (KOH), происходящей под небольшим давлением.

Фентона реагент — пероксид водорода с добавлением солей Fe (II).

Фетизона реагент — мягкий окислитель спиртов — карбонат серебра (I) на це-лите (Celite (R)).

Физера модели — крупномасштабные скелетные молекулярные модели для лек-ционных демонстраций.

Финкельштейна реакция — реакция алкилгалогенидов с иодидом натрия в аце-тоне.

Фишера проекция (формула) — способ изображения трехмерной молекулы угле-водов в виде проекции, в которой вертикальные связи удаляются за проекционную плоскость, а горизонтальные связи выступают перед этой плоскостью.

Фишера синтез — получение индолов из арилгидразинов и альдегидов либо ке-тонов внутримолекулярной конденсации их арилгидразонов в присутствии кислот.

Фишера пептидный синтез — синтез полипептидов обработкой α -хлор- или α -бромацил хлоридов сложными эфирами аминокислот, последующий гидролиз, превращение в новый ацилхлорид, который затем конденсируется с эфиром амино-кислоты.

Фишера — Арбузова реакция — каталитическое разложение арилгидразонов под действием солей меди.

Фишера — Тропша синтез — получение жидких углеводородов из насыщенного водородом синтез-газа (монооксид углерода + диводород) в присутствии катализатора.

Фишера — Хеппа перегруппировка — перегруппировка N-нитрозопроизводных в n-нитрозопроизводные в кислой среде в ходе нитрозирования вторичных аминов ароматического ряда.

Фишера — Хирифельдера — Тейлора модели — модификация молекулярных мо-делей Стьюарта в масштабе 0,1 нм — 1 см.

Флавицкого правило — наиболее устойчивой формой изомерных углеводородов является та, которая содержит наибольшее число метильных групп, например из пентанов — тетраметилметан.

Форстера реакция — образование вторичных аминов конденсацией первичных аминов с альдегидами, присоединение алкилгалогенидов к основаниям Шиффа и ги-дролит.

Форстера синтез — образование диазокетов из α -оксиминокетонов реакцией с хлорамином.

Франкланда — Дуппа реакция — образование α -гидроксикарбоксильных эфиров реакцией диалкилоксалатов с алкилгалидами в присутствии цинка или амальгамы цинка в кислой среде.

Фриделя — Крафтса алкилирование — алкилирование ароматических углеводо-родов алкилгалогенидами или алкенами в присутствии хлорида алюминия.

Фриделя — Крафтса ацилирование — превращение ароматических соединений под действием ацилхлоридов или ангидридов кислот в кетоны в присутствии хлорида алюминия.

Фриделя — Крафтса катализаторы — хлорид алюминия, другие кислоты Лью-иса, концентрированная серная кислота, ортофосфорная кислота.

Фридлендера синтез — получение производных хинолина посредством катали-зируемой щелочами конденсацией o-аминобензальдегида с альдегидами или кетона-ми.

Фриса перегруппировка — превращение сложных эфиров фенолов в o- или n-ацилфенолы под действием кислот Льюиса.

Фрича — Буттенберга — Вихелля перегруппировка — перегруппировка ди-арилгалогеналкенов в диарилалкины под действием сильных щелочей.

Фройнда реакция — циклизация 1,3-дигалогеналканов при действии металлического натрия с образованием циклопропана.

Х

Хаворта синтез — получение фенантрена из нафталина.

Харриса реакция — окислительное расщепление алкенов на два карбонильных соединения путем озонирования с последующим гидролизом.

Хартли — Робинсона модели — молекулярные модели напряженных молекул с эластичным соединением сегментов.

Хаяши перегруппировка — перегруппировка 3-замещенных 2-ароилбензойных кислот в 6-замещенные 2-ароилбензойные кислоты под действием концентрированной серной кислоты.

Хека реакция — реакция сочетания ненасыщенных галогенидов (или трифлатов) с алкенами в присутствии сильных оснований и катализаторов на основе Pd (0).

Хелла — Фольгарда — Зелинского реакция — метод селективного синтеза α -бромкарбоновых кислот действием галогена в присутствии красного фосфора.

Хенкеля реакция — термическая изомеризация солей ароматических кислот (моно- или 1,2-дикарбоновых) в присутствии катализаторов с образованием солей 1,4-дикарбоновых кислот.

Хинсберга тест — простой и очень доступный метод распознавания аминов их реакцией с бензолсульфохлоридом или *n*-толуолсульфохлоридом.

Ходкевича — Радио реакция — реакция алкинов с бром- или йодалкинами с образованием алкадиенов (ацетиленовая конденсация).

Хоеша синтез — получение ароматических кетонов из фенолов и нитрилов в присутствии хлороводорода.

Хорнера реакция — модификация реакции Виттига, в которой илиды фосфора заменены фосфонатами.

Хофмана отщепление — превращение гидроксидов тетраалкиламмоний в четвертичные амины, алкены и воду.

Хофмана правило — установление предпочтительно образующегося продукта реакции отщепления Хофмана в случае возможности образования изомерных алкенов.

Хофмана синтез — превращение первичных амидов в первичные амины с меньшим числом атомов углерода реакцией с гипобромитом натрия.

Хунсдикера реакция — получение алкилгалогенидов из серебряных солей карбоновых кислот.

Хюнига основание — этилдиизопропиламин.

Хюккеля модель — описание C=C-связей с помощью sp^2 -гибридизации и перекрывания $2p_z$ -орбиталей.

Хюккеля правило — прогнозирование стабильности сопряженных циклических полиенов.

Ц

Церевитинова метод — реакция веществ, содержащих подвижный атом водорода, с метилмагниййодидом с образованием метана, используемая для определения активного (подвижного) водорода в органических соединениях.

Циглера катализатор — металлоорганический смешанный катализатор реакции полимеризации этена при нормальном давлении.

Циглера метод — получение макроциклических кетонов циклизацией динитрилов под действием N-алкиланилидов натрия (лития) с последующим гидролизом и декарбоксилированием.

Циглера — Натта катализатор — металлоорганический смешанный катализатор реакции полимеризации алкенов.

Циммермана реакция — количественное определение аминокислоты глицина, основанное на образовании окрашенных продуктов с *о*-фталевым альдегидом.

Цинке альдегид — реакционный партнер цикlopentadiена в синтезе азулена: 5-N-метиламино-2,4-пентадиеналь.

Ч

Чичибабина реакция — прямое аминирование пиридина и подобных ароматических азатетероциклов (хинолина, изохинолина, бензимидазолой и т. п.) амидом натрия.

Чугаева реактив — один из наиболее селективных органических осадителей (диметилглиоксим); реактив на Ni, Pd, Bi.

Чугаева реакция — ксантогеновая реакция — дегидратация спиртов термическим разложением их ксантогенатов с образованием алкенов.

Чугаева способ — аналитический способ обнаружения никеля с помощью диметилглиоксима: образование яркого розово-красного осадка диметилглиоксимата никеля.

Ш

Шапиро реакция — получение алкенов последовательной обработкой тозилгидразонов альдегидов или кетонов алкиллитием (обычно CH_3Li или $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$) и электрофилом (например, кислотой, алкилгалогенидом, альдегидом) в апротонном растворителе.

Шардингера энзим — присутствует в сыром молоке, катализирует обесцвечивание метиленового голубого формальдегидом.

По Шарплессу дигидроксилирование — асимметрическое дигидроксилирование алкенов с помощью тетраоксида осмия (OsO_4).

По Шарплессу эпоксилирование — асимметрическое эпоксилирование аллильных спиртов с использованием катализатора на основе титана.

Швейцера реагент — аммиачный щелочной раствор гидроксида меди (II).

Шимана реакция — получение фторароматических соединений термическим разложением сухих борфторидов, гексафторантимонатов или гексафторфосфатов диазония.

Шиффа основание — азометины — продукты конденсации альдегидов или кетонов с первичными аминами.

Шиффа реагент — водный раствор фуксина, обесцвеченный диоксидом серы.

Шиффа реакция — реакция альдегидов с первичными аминами в присутствии щелочи.

Шленка трубка — приспособление для подачи инертного газа в зону реакции, для которой требуется исключить присутствие воздуха.

Шмидлина реакция — пиролиз ацетона с образованием кетена.

Шмидта реакция — взаимодействие карбонильных соединений с азотистоводородной кислотой HN_3 в присутствии сильных кислот с образованием аминов (из карбоновых кислот), амидов (из кетонов) или нитрилов (из альдегидов).

Шонигера метод — количественный метод определения серы, хлора или йода в органических соединениях.

Шорыгина реакция — металлизирование органических соединений алкильными производными щелочных металлов.

Шорыгина — Ванклина реакция — получение спиртов из кетонов или альдегидов их реакцией с натрийалкилами и последующим гидролизом.

Шоттена — Баумана способ — ацилирование спиртов и аминов хлорангидридами кислот в водно-щелочном растворе.

Штефена восстановление — восстановление ароматических нитрилов до ароматических альдегидов хлоридом цинка.

Штоббе конденсация — конденсация альдегидов и кетонов с эфирами янтарной кислоты в присутствии оснований.

Шторка реакция — синтез α -алкил- или α -ацил-карбонильных соединений из енаминов.

Штреккера синтез — получение аминокислот действием циановодородной кислоты и аммиака на альдегиды и гидролизом образующегося аминонитрила.

Э

Эдмана правило построения — пошаговое построение пептидной цепи из N-терминальной аминокислоты с помощью фенилизоцианата.

Эрленмейера правило — две гидроксильных группы не могут находиться у одного и того же углеродного атома: немедленное отщепление молекулы воды приводит к образованию карбонильной группы.

Эйнхорна способ — введение бензоильной группы с помощью бензоилхлорида и пиридина.

Эшвейлера — Кларке метилирование — получение четвертичных аминов восстановительным аминированием первичных или вторичных аминов формальдегидом и метановой кислотой.

Я

Яблонского диаграмма — схематическое изображение фотохимического процесса.

Янга способ — технический способ получения абсолютного спирта.

Якобсена перегруппировка — миграция алкильной группы или галогена в полиалкилбензолсульфокислотах, полиалкилбензолах или полиалкилгалогенбензолах под действием серной кислоты.

Яппа — Клингемана реакция — получение арилгидразонов из α -дикарбонильных соединений взаимодействием β -дикарбонильных соединений с солями диазония в щелочном растворе.

ПРИЛОЖЕНИЯ

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

ОТВЕТЫ НА ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

Таблица П.1

Модуль	Номер вопроса	Номер правильного ответа (ответов)
Алканы	1	3
	2	3
	3	3
	4	2
	5	4
	6	3
	7	3
	8	1
	9	3
	10	4
	11	3
	12	2
	13	1
	14	4
	15	2
	16	3
	17	4
	18	2
	19	4
	20	3
	21	1
	22	2
	23	3
	24	1з; 2е; 3в; 4д; 5а; 6б; 7ж; 8г
Циклоалканы	1	3
	2	4
	3	2
	4	4
	5	2
	6	3
	7	4
	8	4
	9	2
	10	1

Модуль	Номер вопроса	Номер правильного ответа (ответов)
Циклоалканы	11	2
	12	3
	13	4
	14	1
	15	2
	16	2
	17	1
	18	1д; 2в; 3а; 4б; 5г
Алкены	1	1
	2	4
	3	2
	4	4
	5	3
	6	3
	7	2
	8	2
	9	4
	10	2
	11	4
	12	2
	13	3
	14	2
	15	1
	16	2
	17	3
	18	3
	19	3
	20	4
	21	1
	22	4
	23	2
	24	2
	25	1д; 2а; 3е; 4б; 5в; 6г
Алкины	1	2
	2	1
	3	2
	4	3
	5	4
	6	4
	7	2
	8	1
	9	2
	10	2
	11	3
	12	2

Модуль	Номер вопроса	Номер правильного ответа (ответов)
Алкины	13	2
	14	3
	15	3
	16	4
	17	2
	18	3
	19	4
	20	2
	21	2
	22	1ж; 2а; 3д; 4б; 5в; 6е; 7г
Арены	1	4
	2	2
	3	2
	4	3
	5	2
	6	4
	7	1
	8	3
	9	2
	10	3
	11	2
	12	2
	13	3
	14	2
	15	3
	16	1
	17	2
	18	1
	19	4
	20	2
	21	2
	22	1б; 2в; 4г; 5а
Спирты	1	3
	2	2
	3	2
	4	4
	5	4
	6	3
	7	3
	8	3
	9	2
	10	3
	11	3
	12	4
	13	4

Модуль	Номер вопроса	Номер правильного ответа (ответов)
Спирты	14	4
	15	3
	16	3
	17	4
	18	3
	19	4
	20	2; 4
	21	1г; 2д; 3в; 4а; 5б
Простые эфиры	1	2
	2	3
	3	3
	4	2
	5	2
	6	1
	7	4
	8	3
	9	4
	10	3
	11	2
	12	3
	13	3
	14	4
	15	3
	16	1
	17	3
	18	3
	19	4
	20	3
	21	1в; 2а; 3г; 4б
Альдегиды	1	1
	2	4
	3	2
	4	2
	5	4
	6	3
	7	1
	8	3
	9	2
	10	3
	11	3
	12	4
	13	2
	14	2
	15	2
	16	2

Модуль	Номер вопроса	Номер правильного ответа (ответов)
Альдегиды	17	4
	18	2
	19	2
	20	1б; 2г; 3д; 4в; 5е; 6а
Кетоны	1	1
	2	4
	3	2
	4	2
	5	2
	6	3
	7	4
	8	4
	9	3
	10	2
	11	2
	12	4
	13	2
	14	4
	15	3
	16	3
	17	2
	18	3
	19	4
	20	2
	21	1б; 2г; 3д; 4в; 5е; 6а
Карбоновые кислоты	1	1
	2	4
	3	3
	4	2
	5	2
	6	1
	7	2
	8	2
	9	4
	10	3
	11	2
	12	3
	13	4
	14	3
	15	1; 3
	16	3
	17	4
	18	4
	19	3
	20	3

Модуль	Номер вопроса	Номер правильного ответа (ответов)
Карбоновые кислоты	21	4
	22	1д; 2а; 3г; 4б; 5в; 6ж; 7е
Амины	1	1
	2	4
	3	2
	4	2
	5	1
	6	2
	7	4
	8	3
	9	2
	10	4
	11	3
	12	4
	13	3
	14	2
	15	2
	16	4
	17	3
	18	3
	19	2
	20	1г; 2в; 3а; 4е; 5б; 6д

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

КЛАССЫ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, РАСПОЛОЖЕННЫЕ В ПОРЯДКЕ УМЕНЬШЕНИЯ СТАРШИНСТВА ГЛАВНЫХ ГРУПП

1. Свободные радикалы.
2. Анионы.
3. Катионы.
4. Цвиттер-ионные соединения.
5. Карбоновые кислоты.
6. Ангидриды кислот.
7. Сложные эфиры.
8. Ацилгалогениды.
9. Амиды.
10. Гидразиды.
11. Имиды.
12. Нитрилы.
13. Изоцианиды.
14. Альдегиды.
15. Кетоны.
16. Спирты.
17. Фенолы.
18. Амины.
19. Имины.
20. Гидразины.
21. Фосфаны.
22. Простые эфиры.
23. Сульфиды.
24. Пероксиды.
25. Дисульфиды.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

Основная литература

1. *Beyer, H.* Lehrbuch der Organischen Chemie / H. Beyer, W. Walter. — Stuttgart : S. Hirzel Verlag, 1991. — 1176 p.
2. *Daniel, L. Reger.* Mercer Chemistry: Principles & Practice / L. Reger Daniel, R. Goode Scott, E. Edward // Library of Congress Catalog Card Number: 96-67894 6789012345 032 10 987654321. — Saunders College Publishing, 1997.
3. *Favre, Henri A.* Nomenclature of Organic Chemistry. IUPAC Recommendations and Preferred Name 2013 / Henri A. Favre, Warren H. Powell. — Cambridge, UK: The Royal Society of Chemistry, 2013.
4. *Jie, J. Li.* Name Reactions. A Collection of Detailed Mechanisms and Synthetic Applications / Jack Li Jie. — Springer-Verlag ; Berlin ; Heidelberg, 2009. — 621 p.
5. Nomenclature of Organic Chemistry. IUPAC Recommendations and Preferred Names 2013 (Blue Book). — International Union of Pure and Applied Chemistry, 2014.
6. Organic Name Reactions. Merck Index. Merck & Co., Inc. — NJ, USA : Whitehouse Station, 2001. — 446 p.
7. Биографии великих химиков / под ред. К. Хайнига. — М. : Мир, 1981. — 386 с.
8. Большая советская энциклопедия : в 30 т. — М. : Сов. энциклопедия, 1975.
9. *Волков, В. А.* Выдающиеся химики мира / В. А. Волков, Е. В. Вонский, Г. И. Кузнецова. — М. : Высш. шк., 1991. — 656 с.
10. Жирные кислоты в масле сливочном «Крестьянское» [Электронный ресурс]. — Электрон. дан. — Режим доступа: <http://www.prochrom.ru/ru/?idp=hgr&id=70>.
11. Лауреаты Нобелевской премии : энциклопедия : пер. с англ. — М. : Прогресс, 1992.
12. *Моррисон, Р.* Органическая химия / Р. Моррисон, Р. Бойд. — М. : Мир, 1974. — 1133 с.
13. *Нейланд, О. Я.* Органическая химия. — М. : Высш. шк., 1990. — 751 с.
14. *Петров, А. А.* Органическая химия : учебник / А. А. Петров, Х. В. Бальян, А. Т. Троценко. — СПб., 2002. — 624 с.
15. Рекомендации и номенклатурные правила ИЮПАК по химии. — М. : Наука, 2004. — 158 с.
16. *Робертс, Дж.* Основы органической химии : в 2 т. / Дж. Робертс, М. Касерио. — М. : Мир, 1968. — 1142 с.
17. Стандартная смесь добавок к безалкогольным напиткам [Электронный ресурс]. — Электрон. дан. — Режим доступа: <http://www.prochrom.ru/ru/?idp=hgr&id=22>.
18. Химическая энциклопедия : в 5 т. / под ред. И. Л. Кнунянц. — М. : Сов. энциклопедия, 1967.

19. Химия : справ. руководство : пер. с нем. — Л. : Химия, 1975.
20. Хлебников, А. Ф. Современная номенклатура органических соединений, или Как правильно называть органические вещества / А. Ф. Хлебников, М. С. Новиков. — СПб. : Профессионал, 2004. — 432 с.
21. Энциклопедический словарь Брокгауза и Ефрона. — В 86 т. — СПб. : АИО «А. Брокгауз — И. А. Ефрон», 1890–1907.

Интернет-ресурсы

22. Алхимик [Электронный ресурс]. — Электрон. дан. — Режим доступа: <http://alhimik.ru/>.
23. Полезная информация по химии [Электронный ресурс]. — Электрон. дан. — Режим доступа: <http://alhimikov.net>.
24. Biographera.net. Краткие и полные биографии знаменитостей [Электронный ресурс]. — Электрон. дан. — Режим доступа: <http://biographera.net/>.
23. Биография. Краткая биография [Электронный ресурс]. — Электрон. дан. — Режим доступа: <http://biography.yaxu.ru/>.
24. Портал фундаментального химического образования России. Наука. Образование. Технологии [Электронный ресурс]. — Электрон. дан. — Режим доступа: <http://chem.msu.su/>.
25. Химия — для тех, кто изучает или просто интересуется [Электронный ресурс]. — Электрон. дан. — Режим доступа: <http://chem03.ru/>.
26. Химия, фармакология и токсикология [Электронный ресурс]. — Электрон. дан. — Режим доступа: <http://chemister.ru/>.
27. Органическая химия : веб-учебник для средней школы [Электронный ресурс]. — Электрон. дан. — Режим доступа: <http://chemistry.ssu.samara.ru/>.
28. Словари и энциклопедии на Академике [Электронный ресурс]. — Электрон. дан. — Режим доступа: <http://dic.academic.ru/>.
29. EasyChem: система описания химических формул для веб [Электронный ресурс]. — Электрон. дан. — Режим доступа: <http://easychem.org/ru/>.
30. Журнал «Химия» [Электронный ресурс]. — Электрон. дан. — Режим доступа: <http://him.1september.ru/>.
31. Наука и техника. Химия. Энциклопедия «Кругосвет» [Электронный ресурс]. — Электрон. дан. — Режим доступа: http://krugosvet.ru/enc/nauka_i_tehnika/himiya/.
32. Цифровые знания: образовательный ресурс [Электронный ресурс]. — Электрон. дан. — Режим доступа: <http://www.libedu.ru/>.
33. Каталог статей. Личности всех времен [Электронный ресурс]. — Электрон. дан. — Режим доступа: <http://lichnosti.ucoz.ru/publ/khimiki/>.
34. Химия [Электронный ресурс]. — Электрон. дан. — Режим доступа: <http://murzim.ru/nauka/himiya/>.
35. Научно-образовательный центр по нанотехнологиям МГУ [Электронный ресурс]. — Электрон. дан. — Режим доступа: <http://nano.msu.ru/>.
36. Кафедра физической и коллоидной химии ЮФУ (РГУ) [Электронный ресурс]. — Электрон. дан. — Режим доступа: <http://physchem.chimfak.rsu.ru>.
37. Сообщество студентов Кировской ГМА [Электронный ресурс]. — Электрон. дан. — Режим доступа: <http://vmede.org/>.
38. Химия: решение задач, учебные материалы [Электронный ресурс]. — Электрон. дан. — Режим доступа: <http://xenoid.ru/>.
39. XuMuK.ru: сайт о химии [Электронный ресурс]. — Электрон. дан. — Режим доступа: <http://xumuk.ru/>.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
Модуль 1. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В МОЛЕКУЛАХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	9
Модуль 2. ОРГАНИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ	19
2.1. Кислотно-основные взаимодействия	21
2.1.1. Теория кислот и оснований Аррениуса	21
2.1.2. Протонная теория кислот и оснований Бренстеда — Лоури	21
2.1.3. Электронная теория кислот и оснований Льюиса	21
2.1.4. Кислотные свойства	22
2.1.5. Основные свойства	22
2.2. Органические реагенты	22
2.3. Взаимное влияние атомов в молекуле	24
2.4. Электронные эффекты	26
2.5. Классификация органических реакций	29
2.5.1. По направлению реакции	29
2.5.2. По типу разрыва ковалентных связей	30
2.5.3. По природе реагентов	30
2.5.4. По молекулярности реакции	35
2.6. Реакции полимеризации и поликонденсации	36
2.6.1. Инициирование	38
2.6.2. Рост цепи	39
2.6.3. Обрыв цепи	40
2.6.4. Передача цепи	40
Модуль 3. АЛКАНЫ	43
3.1. Номенклатура	46
3.2. Изомерия	49
3.3. Получение	51
3.3.1. Каталитическое гидрирование непредельных углеводородов	51
3.3.2. Восстановление галогенпроизводных алканов	52
3.3.3. Восстановление спиртов	52
3.3.4. Восстановление карбонильных соединений	52
3.3.5. Реакция Дюма	53
3.3.6. Синтез Кольбе	53
3.3.7. Реакция Вюрца	54
3.3.8. Гидролиз реактивов Гриньяра	54
3.3.9. Синтез Фишера — Тропша	54
3.3.10. Газификация твердого топлива	55
3.4. Физические свойства	55
3.5. Химические свойства	57
3.5.1. Реакции радикального замещения (S_R)	57
3.5.2. Реакции окисления	60
3.5.3. Изомеризация	62
3.5.4. Термические превращения	62
3.6. Применение	63
Примеры решения типичных заданий	64
Попробуйте решить самостоятельно	67
Проверьте результативность своей работы	67
Модуль 4. ЦИКЛОАЛКАНЫ	72
4.1. Номенклатура	75
4.2. Изомерия	76

4.3.	Получение	77
4.3.1.	Дегалогенирование дигалогеналканов (синтез Густавсона)	77
4.3.2.	Дегидроциклизация алканов	78
4.3.3.	Гидрирование ароматических углеводородов	78
4.3.4.	Реакция алкенов с диазометаном	78
4.3.5.	Внутримолекулярная реакция Вюрца	79
4.4.	Физические свойства	79
4.5.	Химические свойства	79
4.5.1.	Реакции присоединения	80
4.5.2.	Реакции радикального замещения	81
4.5.3.	Реакции окисления	81
4.6.	Применение	82
	<i>Примеры решения типичных заданий</i>	83
	<i>Попробуйте решить самостоятельно</i>	83
	<i>Проверьте результативность своей работы</i>	83
	Модуль 5. АЛКЕНЫ	87
5.1.	Номенклатура	88
5.2.	Изомерия	90
5.3.	Получение	92
5.3.1.	Крекинг углеводородов	92
5.3.2.	Дегидрирование алканов	92
5.3.3.	Гидрирование алкинов	92
5.3.4.	Дегалогенирование вицинальных дигалогеналканов	93
5.3.5.	Дегидрогалогенирование галогеналканов	93
5.3.6.	Дегидратация спиртов	93
5.3.7.	Реакция Виттига	94
5.3.8.	Реакция Гофмана	94
5.3.9.	Реакция Чугаева	95
5.4.	Физические свойства	95
5.5.	Химические свойства	95
5.5.1.	Реакции электрофильного присоединения	96
5.5.2.	Реакции радикального присоединения	97
5.5.3.	Реакции окисления	98
5.5.4.	Изомеризация	99
5.5.5.	Полимеризация	99
5.6.	Применение	100
	<i>Примеры решения типичных заданий</i>	100
	<i>Попробуйте решить самостоятельно</i>	101
	<i>Проверьте результативность своей работы</i>	102
	Модуль 6. АЛКИНЫ	107
6.1.	Номенклатура	108
6.2.	Изомерия	109
6.3.	Получение	110
6.3.1.	Пиролиз углеводородов	110
6.3.2.	Карбидный метод	110
6.3.3.	Крекинг природного газа	112
6.3.4.	Дегидрогалогенирование алкил- и алкенилгалогенидов	112
6.3.5.	Алкилирование алкинов	112
6.4.	Физические свойства	113
6.5.	Химические свойства	113
6.5.1.	Реакции электрофильного присоединения	114
6.5.2.	Реакции нуклеофильного присоединения	116
6.5.3.	Реакции радикального присоединения	117
6.5.4.	Реакции гидрирования	118
6.5.5.	Реакции окисления	119
6.5.6.	Реакция горения	119
6.5.7.	Изомеризация	119
6.5.8.	Реакции димеризации, тримеризации, полимеризации	120
6.5.9.	Кислотные свойства	121

6.6. Применение.	122
<i>Примеры решения типичных заданий</i>	122
<i>Попробуйте решить самостоятельно.</i>	123
<i>Проверьте результативность своей работы</i>	124
Модуль 7. АРЕНЫ.	128
7.1. Классификация.	129
7.2. Номенклатура.	133
7.3. Изомерия.	136
7.4. Получение.	136
7.5. Физические свойства	138
7.6. Химические свойства	139
7.6.1. Галогенирование	143
7.6.2. Нитрование	144
7.6.3. Сульфирование	145
7.6.4. Алкилирование	146
7.6.5. Ацилирование	146
7.6.6. Гидрирование.	147
7.6.7. Окисление	148
7.6.8. Конденсация	149
7.6.9. Горение.	149
7.7. Применение.	149
<i>Примеры решения типичных заданий</i>	150
<i>Попробуйте решить самостоятельно</i>	151
<i>Проверьте результативность своей работы</i>	152
МОДУЛЬ 8. СПИРТЫ И ФЕНОЛЫ.	156
8.1. Классификация.	156
8.2. Номенклатура.	159
8.3. Изомерия.	161
8.4. Физические свойства	161
8.5. Получение.	163
8.5.1. Из углеводов.	163
8.5.2. Из карбонильных соединений	165
8.5.3. Из галогенпроизводных углеводов	166
8.5.4. Из простых эфиров и спиртов	168
8.5.5. Биохимические методы.	169
8.5.6. Промышленные методы получения спиртов	169
8.6. Химические свойства	170
8.6.1. Кислотно-основные свойства спиртов	171
8.6.2. Нуклеофильное замещение.	174
8.6.3. Дегидратация.	175
8.6.4. Этерификация	176
8.6.5. Дегидрирование.	176
8.6.6. Окисление	176
8.6.7. Реакции фенолов с участием бензольного кольца	178
8.7. Применение.	180
8.8. Биологическое действие.	181
<i>Примеры решения типичных заданий</i>	181
<i>Попробуйте решить самостоятельно</i>	183
<i>Проверьте результативность своей работы</i>	183
Модуль 9. ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ	187
9.1. Номенклатура.	189
9.2. Получение.	190
9.2.1. Межмолекулярная дегидратация спиртов.	190
9.2.2. Алкилирование спиртов алкенами.	191
9.2.3. Алкоксимеркурирование алкенов	191
9.2.4. Синтез Вильямсона	192
9.2.5. Получение ненасыщенных простых эфиров	194
9.3. Физические свойства	194

9.4.	Химические свойства	195
9.4.1.	Кислотное расщепление	196
9.4.2.	Перегруппировка Виттига	197
9.4.3.	Реакция окисления	198
9.4.4.	Реакция галогенирования	198
9.5.	Применение	199
	<i>Примеры решения типичных заданий</i>	200
	<i>Проверьте результативность своей работы</i>	201
Модуль 10. АЛЬДЕГИДЫ		205
10.1.	Номенклатура	206
10.2.	Изомерия	207
10.3.	Получение	208
10.3.1.	Окисление (окислительное дегидрирование) первичных спиртов	208
10.3.2.	Окисление углеводов	209
10.3.3.	Гидроформилирование (оксосинтез) алкенов	209
10.3.4.	Гидратация алкинов (реакция Кучерова)	209
10.3.5.	Гидроборирование алкинов	210
10.3.6.	Дегидрирование спиртов	210
10.3.7.	Восстановление производных карбоновых кислот	210
10.3.8.	Реакция Бодру — Чичибабина	211
10.3.9.	Реакция карбоновых кислот с муравьиной кислотой	211
10.3.10.	Получение ароматических альдегидов	211
10.4.	Физические свойства	213
10.5.	Химические свойства	213
10.5.1.	Реакции нуклеофильного присоединения	215
10.5.2.	Реакции α -метиленовой группы	224
10.5.3.	Реакции окисления	225
10.6.	Применение	228
	<i>Примеры решения типичных заданий</i>	228
	<i>Проверьте результативность своей работы</i>	230
Модуль 11. КЕТОНЫ		234
11.1.	Номенклатура	235
11.2.	Изомерия	237
11.3.	Получение	238
11.3.1.	Окисление (окислительное дегидрирование) вторичных спиртов	238
11.3.2.	Окисление алкенов	239
11.3.3.	Гидратация алкинов (реакция Кучерова)	240
11.3.4.	Гидроборирование алкинов	240
11.3.5.	Реакция Гриньяра	240
11.3.6.	Гидролиз дигалогеналканов	240
11.3.7.	Пинаколиновая перегруппировка	241
11.3.8.	Декарбоксилирование карбоновых кислот и их солей	241
11.3.9.	Получение ароматических кетонов реакцией Фриделя — Крафтса	241
11.4.	Физические свойства	242
11.5.	Химические свойства	243
11.5.1.	Реакции нуклеофильного присоединения	244
11.5.2.	Реакции восстановления	245
11.5.3.	Реакции окисления	254
11.6.	Применение	255
	<i>Примеры решения типичных заданий</i>	256
	<i>Проверьте результативность своей работы</i>	257
Модуль 12. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ		261
12.1.	Классификация	262
12.2.	Номенклатура	265
12.3.	Изомерия	270
12.4.	Получение	271
12.4.1.	Окисление	271
12.4.2.	Гидролиз	273

12.4.3. Карбоксилирование	274
12.4.4. Введение группы $-\text{CH}_2\text{COOH}$	275
12.4.5. Синтез ароматических кислот	275
12.4.6. Гомологизация	277
12.5. Физические свойства	277
12.6. Химические свойства	279
12.6.1. Процессы, сопровождающиеся разрывом связей $\text{O}-\text{H}$	281
12.6.2. Реакции с участием карбонильной группы	282
12.6.3. Декарбоксилирование	285
12.6.4. Реакции с участием α -углеродного атома	286
12.6.5. Реакции углеводородного радикала	287
12.6.6. Особые реакции	289
Реакции метановой кислоты	289
Реакции ароматических кислот	290
12.7. Применение	290
Примеры решения типичных заданий	292
Проверьте результативность своей работы	295
Модуль 13. АМИНЫ	300
13.1. Номенклатура	302
13.2. Изомерия	304
13.3. Получение	305
13.3.1. Восстановление азотсодержащих органических соединений	305
13.3.2. Алкилирование аммиака	306
13.3.3. Алкилирование первичных аминов	306
13.3.4. Синтез Габриэля	307
13.3.5. Перегруппировка Гофмана	307
13.3.6. Перегруппировка Курциуса	307
13.3.7. Реакция Шмидта	307
13.3.8. Перегруппировка Лоссена	307
13.4. Физические свойства	308
13.5. Химические свойства	308
13.5.1. Взаимодействие с водой	310
13.5.2. Взаимодействие с кислотами	310
13.5.3. Алкилирование	310
13.5.4. Ацилирование	310
13.5.5. Галогенирование	311
13.5.6. Нитрозирование	312
13.5.7. Реакция с сульфонилхлоридами	313
13.5.8. Конденсация с альдегидами и кетонами	314
13.5.9. Окисление	314
13.5.10. Горение	315
13.6. Биологическое действие	315
13.7. Применение	316
Примеры решения типичных заданий	317
Попробуйте решить самостоятельно	318
Проверьте результативность своей работы	318
БИОГРАФИЧЕСКИЙ СПРАВОЧНИК	322
Йенс Якоб Берцелиус	322
Фридрих Велер	323
Юстус фон Либих	324
Роберт Вильгельм Бунзен	326
Николай Николаевич Зинин	328
Шарль Адольф Вюрц	330
Адольф Вильгельм Герман Кольбе	331
Станислао Канниццаро	332
Николай Николаевич Бекетов	334
Пьер Эжен Марселен Бертло	335
Александр Михайлович Бутлеров	337
Фридрих Август Кекуле фон Штрадониц	338

Шарль Фридель	339
Александр Порфирьевич Бородин	340
Адольф Иоганн Фридрих Вильгельм фон Байер	341
Владимир Васильевич Марковников	343
Джеймс Мейсон Крафтс	345
Александр Михайлович Зайцев	346
Карл Гребе	347
Николай Александрович Меншуткин	348
Отто Валлах	349
Флавиан Михайлович Флавицкий	351
Михаил Григорьевич Кучеров	352
Людвиг Райнер Клайзен	353
Якоб Гендрик Вант-Гофф	354
Эмиль Герман Фишер	355
Поль Сабатье	357
Иван Алексеевич Каблуков	358
Михаил Иванович Коновалов	360
Николай Дмитриевич Зелинский	361
Генрих Эмиль Альберт Кневенагель	364
Николай Матвеевич Кижнер	364
Алексей Евгеньевич Чичибабин	366
Франсуа Огюст Виктор Гриньяр	368
Сергей Васильевич Лебедев	369
Отто Пауль Герман Дильс	371
Генрих Отто Виланд	372
Александр Ерминингельдович Арбузов	373
Леопольд Стефан Ружичка	374
Георг Фридрих Карл Виттиг	376
Лайнус Карл Полинг	378
Курт Альдер	380
Борис Александрович Арбузов	381
Чарльз Педерсен	382
Владимир Прелог	383
Герберт Чарлз Браун	385
Роберт Бернс Вудворд	386
Дональд Джеймс Крам	388
Роалд Хофман	389
Жан Мари Лен	391
Уильям Е. Мернер	392
Эрик Бетциг	393
Штефан В. Хелль	393
ГЛОССАРИЙ	395
ИМЕННЫЕ РЕАКЦИИ И ТЕРМИНЫ	401
ПРИЛОЖЕНИЯ	418
Приложение 1.	
Ответы на тестовые задания	418
Приложение 2.	
Классы органических соединений, расположенные в порядке уменьшения старшинства главных групп	424
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	425

Подписано в печать 10.11.20.
Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат 70×100^{1/16}.
Печать офсетная. Усл. п. л. 35,10. Тираж 30 экз.

Заказ № 1513-20.

Отпечатано в полном соответствии с качеством предоставленного оригинал-макета

в АО «Т8 Издательские технологии».

109316, г. Москва, Волгоградский пр., д. 42, к. 5