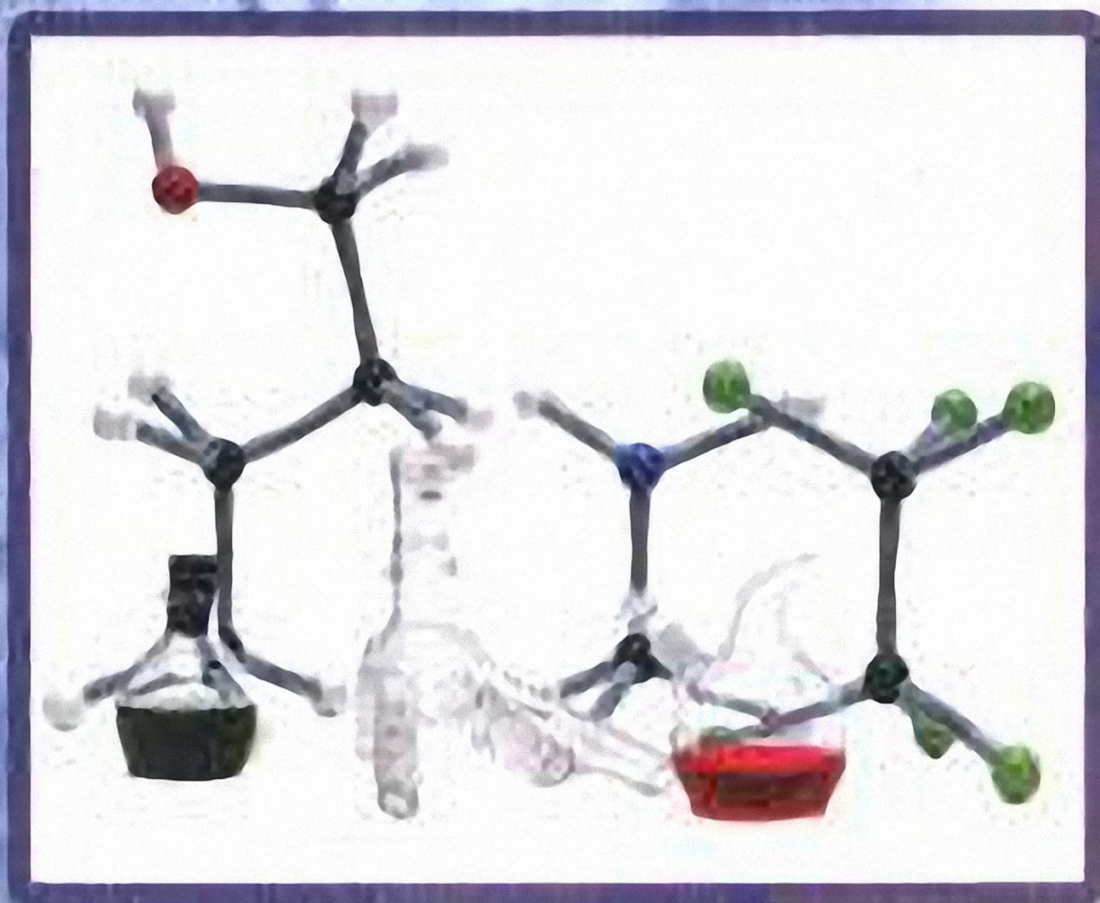


Н. В. Жукова. Е. А. Алямкина. С. А. Ямашкин

ОСНОВЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МОРДОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
ИМЕНИ М. Е. ЕВСЕВЬЕВА»

Н. В. ЖУКОВА, Е. А. АЛЯМКИНА, С. А. ЯМАШКИН

ОСНОВЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

САРАНСК 2012

УДК 547 (075.8)

ББК 24.2

Ж 86

Рецензенты:

кафедра органической химии Мордовского государственного университета имени Н. П. Огарева (зав. кафедрой, д-р хим. наук, проф. **В. А. Васин**);

О. С. Шубина, д-р биол. наук, проф. кафедры биологии и спортивной медицины Мордовского государственного педагогического института имени М. Е. Евсевьева;

В. И. Бузулуков, д-р техн. наук, проф. кафедры физической химии Мордовского государственного университета имени Н. П. Огарева

Печатается по решению научно-методического совета
Мордовского государственного педагогического института имени М. Е. Евсевьева

*Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг. по теме исследования «Химия синтетических индольных и пирролохинолиновых систем», ГК № П840 от. 25.05.2010 г.
с Министерством образования и науки РФ*

Жукова, Н. В.

Ж 86

Основы органической химии : учеб. пособие / Н. В. Жукова, Е. А. Алямкина, С. А. Ямашкин ; Мордов. гос. пед. ин-т. – Саранск, 2012. – 353 с.

ISBN 978-5-8156-0469-8

Учебное пособие «Основы органической химии» составлено в соответствии с требованиями государственных образовательных стандартов высшего профессионального образования. В данном пособии уделяется внимание изучению теоретических основ органической химии, вопросов строения, свойств и применения органических соединений основных классов. Оно состоит из трех разделов: «Основные вопросы теоретической органической химии», «Углеводороды», «Функциональные производные углеводородов». Каждый раздел разбит на темы, которые помимо теоретического материала, содержат дидактический аппарат: вопросы и упражнения, тестовые задания «Проверь себя».

Предназначено для студентов, обучающихся по специальности 050102.65 «Биология» с дополнительной специальностью 050101 «Химия» и направления подготовки 050100 «Биология. Химия».

УДК 547 (075.8)

ББК 24.2

ISBN 978-5-8156-0469-8

© ФГБОУ ВПО «Мордовский
государственный педагогический
институт имени М. Е. Евсевьева», 2012
© Жукова Н. В., Алямкина Е. А.,
Ямашкин С. А., 2012

ПРЕДИСЛОВИЕ

Органические соединения приобрели в настоящее время настолько большое значение и так широко вошли во все сферы деятельности человека, что изучение органической химии становится необходимым компонентом подготовки не только учителя химии, но и учителя биологии. Изучение органической химии является первой ступенью к овладению биологической химией, знание которой абсолютно необходимо будущему учителю биологии.

Как правило, студенты сталкиваются с некоторыми трудностями при изучении курса органической химии. Это в какой-то степени связано со спецификой данного предмета. Характерно, что многие вопросы органической химии легко понять, но трудно запомнить. Студент сталкивается с целым рядом совершенно новых понятий и терминов, усвоение и запоминание которых требует большой систематической работы.

Актуальность данного издания состоит в том, что в пособии доступно представлен теоретический материал по темам, вызывающим наибольшее затруднение. Отличительной особенностью данного учебного пособия от базовых учебников является то, что оно ориентировано на конкретную учебную программу обучения студентов, а также в том, что в структуре каждой темы выделены вопросы и упражнения, тестовые задания «Проверь себя», решение которых будет способствовать усвоению теоретического материала и повышению эффективности самостоятельной работы студентов. Приведенный дидактический аппарат (контрольные вопросы, упражнения, задания, тесты) может быть использован преподавателем для оценки знаний студентов в ходе семинарских занятий, а студентами для самооценки знаний в ходе подготовки к ним.

Содержание учебного пособия соответствует федеральному государственному образовательному стандарту высшего профессионального образования и состоит из трех разделов.

В разделе «Основные вопросы теоретической органической химии» изложен материал, касающийся теорий образования химической связи, гибридизации орбиталей, электронных эффектов в органических молекулах, кислотности и основности, изомерии, классификации и механизмов органических реакций, номенклатуры органических соединений. Данный раздел учебного пособия, включающий изложение теоретических основ органической химии, является базовым в понимании не только того значительного фактического материала, который составляет содержание дисциплины «Органическая химия», но и механизмов органических реакций и реакционной способности органических соединений различных классов. Студентам к этому разделу необходимо обращаться постоянно, при изучении тем последующих разделов.

Во втором разделе «Углеводороды» рассмотрены алканы, алкены, алкины, диены, циклоалканы, арены. В третьем разделе – «Функциональные производные углеводородов» – галогено-, сульфо-, нитропроизводные,

амины, азо- и diaзосоединения, спирты, фенолы, простые эфиры, альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты и их производные; галогено-, окси-, оксо- и аминокислоты, а также гетероциклические соединения. В данных разделах изучение соответствующих классов органических соединений подчиняется единой схеме: нахождение в природе, гомология и изомерия, номенклатура, строение, физические свойства, химические свойства, практическое значение и представители.

Разделы и темы соответствуют логике изложения учебного материала и тематическому плану учебной дисциплины. При этом учебное пособие рассчитано не только на студентов, обучающихся по традиционной технологии, но и по новой – кредитно-модульной. Поэтому данное учебное издание предназначено как для студентов, обучающихся по специальности 050102.65 «Биология» с дополнительной специальностью 050101 «Химия», так и направления подготовки 050100 «Биология. Химия». Кроме того, оно может быть использовано учителями биологии и химии средних общеобразовательных школ.

РАЗДЕЛ I

ОСНОВНЫЕ ВОПРОСЫ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Тема 1. Введение в органическую химию. Теория строения органических соединений А. М. Бутлерова

1. Предмет органической химии.
2. Краткий исторический обзор развития органической химии.
3. Особенности элемента углерода и характерные черты органических соединений. Методы определения структуры органических соединений.
4. Теория строения органических соединений А. М. Бутлерова.

1. Предмет органической химии

В XVIII – начале XIX веках считалось, что химия живой природы принципиально отличается от химии неживой природы. Так как попытки синтезировать органические вещества были безуспешными, развилось учение о «жизненной силе», или витализм, согласно которому живые организмы синтезируют вещество под воздействием особой «жизненной силы», без которой их создать невозможно.

Однако в 1828 году немецкий химик Велер впервые в истории из неорганических веществ синтезировал органическое вещество – щавелевую кислоту, и немногим позже – мочевины. В связи с этим Велер писал шведскому химику Берцелиусу (создателю виталистической теории): «Должен сказать, что я могу приготовить мочевины, не нуждаясь для этого ни в почке, ни в живом организме вообще». С этого момента и в дальнейшем с накоплением научных знаний начался постепенный закат теории витализма и переход ученых на более материалистические позиции.

Органическая химия изучает соединения углерода – углеводороды и их производные. Особое положение органической химии в системе наук обусловлено тем, что она изучает более высокоорганизованную материю, чем неорганическая химия, и тесно связана с биологией.

Следует обратить внимание на своеобразие свойств органических соединений как на одну из основных причин выделения органической химии в самостоятельную науку, а также на огромную роль органических соединений в различных отраслях народного хозяйства.

Предмет органической химии включает следующие *цели*, экспериментальные методы и теоретические представления:

- выделение индивидуальных веществ из растительного, животного или ископаемого сырья;

- синтез и очистка соединений;
- определение структуры веществ;
- изучение механизмов химических реакций;
- выявление зависимостей между структурой органических веществ и их свойствами.

2. Краткий исторический обзор развития органической химии

Способы получения различных органических веществ были известны еще с древности. Египтяне и римляне использовали красители индиго и ализарин, содержащиеся в растительных веществах. Многие народы знали секреты производства спиртных напитков и уксуса из сахар- и крахмалсодержащего сырья.

Во времена средневековья к этим знаниям ничего не прибавилось, некоторый прогресс начался только в XVI–XVII веках: были получены некоторые продукты в основном путем перегонки некоторых растительных продуктов. В 1769–1785 годах Шееле выделил несколько органических кислот, таких как яблочная, винная, лимонная, галловая, молочная и щавелевая. В 1773 году Руэль выделил из человеческой мочи мочевины.

Выделенные из животного или растительного сырья продукты имели между собой много общего, но отличались от неорганических соединений. Так возник термин «Органическая химия» – раздел химии, изучающий вещества, выделенные из организмов (определение Берцелиуса). При этом полагали, что эти вещества могут быть получены только в живых организмах благодаря «жизненной силе».

Как принято считать, органическая химия как наука появилась в 1828 году когда Фридрих Велер впервые получил органическое вещество – мочевины – в результате упаривания водного раствора цианата аммония (NH_4OCN).

Важным этапом стала разработка теории валентности Купером и Кекуле в 1857 году, а также теории химического строения Бутлеровым в 1861 году. В основу этих теорий были положены четырехвалентность углерода и его способность к образованию цепей. В 1865 году Кекуле предложил структурную формулу бензола, что стало одним из важнейших открытий в органической химии. В 1875 году Вант-Гофф и Ле Бель предложили тетраэдрическую модель атома углерода, по которой валентности углерода направлены к вершинам тетраэдра, если атом углерода поместить в центр этого тетраэдра. В 1917 году Льюис предложил рассматривать химическую связь с помощью электронных пар.

В 1931 году Хюккель применил квантовую теорию для объяснения свойств альтернантных ароматических углеводородов, чем основал новое направление в органической химии – квантовую химию. В 1933 году Ингольд провел изучение кинетики реакции замещения у насыщенного атома

углерода, что привело к масштабному изучению кинетики большинства типов органических реакций.

Историю органической химии принято излагать в связи с открытиями, сделанными в области строения органических соединений, однако такое изложение больше связано с историей химии вообще. Гораздо интереснее рассматривать историю органической химии с позиции материальной базы, то есть собственно предмета изучения органической химии.

На заре органической химии предметом изучения были преимущественно субстанции биологического происхождения. Именно этому факту органическая химия обязана своим названием. Научно-технический прогресс не стоял на месте, и со временем основной материальной базой органической химии стала каменноугольная смола, выделяемая при получении кокса прокаливанием каменного угля. Именно на основе переработки каменноугольной смолы в конце XIX века возник *основной органический синтез*. В 50–60 годах прошлого века произошел переход основного органического синтеза на новую базу – нефть. Таким образом появилась новая область химии – нефтехимия. Огромный потенциал, который был заложен в новом сырье вызвал бум в органической химии и химии вообще. Появление и интенсивное развитие такой области как химия полимеров обязана прежде всего новой сырьевой базе.

Несмотря на то, что современная органическая химия в качестве материальной базы попрежнему использует сырье биологического происхождения и каменноугольную смолу, объем переработки этих видов химического сырья по сравнению с переработкой нефти мал. Смена материально-сырьевой базы органической химии была вызвана прежде всего возможностями наращивания объемов производства.

3. Особенности элемента углерода и характерные черты органических соединений.

Методы определения структуры органических соединений

Многообразие органических соединений обусловлено специфическими особенностями углерода сравнительно с другими химическими элементами:

1. Углерод способен соединяться с большинством других элементов. Это свойство углерода, связанное с его положением в периодической системе элементов Д. И. Менделеева, обусловлено его почти электронейтральным характером и способностью образовывать ковалентные связи.

2. Атомы углерода способны также соединяться друг с другом, образуя углеродные цепи различного вида (прямые, разветвленные, замкнутые в цикл). Таким же свойством обладают некоторые другие элементы, однако все они образуют цепи лишь с небольшим числом звеньев. Так, для кислорода известны цепи максимально из трех атомов, для азота – из четырех, для кремния – из шести атомов. Для углерода, в отличие от всех остальных элементов, способность атомов соединяться друг с другом, по-видимому,

совершенно не ограничена. В настоящее время получены высокомолекулярные продукты углеводородного характера, углеродная цепь которых состоит из сотен и тысяч углеродных атомов (полиэтилен, полиизобутилен и др.).

3. На определенной стадии усложнения органических веществ появляется возможность изомерии; вследствие этого одному и тому же составу соответствует не одно, а несколько веществ, отличающихся друг от друга только химическим строением.

Хотя число органических соединений чрезвычайно велико и они весьма разнообразны, можно выделить ряд общих характерных свойств, отличающих органические соединения от неорганических.

Почти все органические соединения, за исключением сравнительно немногих (например, четыреххлористого углерода, фторуглеродов), горючи.

Органические соединения обычно представляют собой газы, жидкости или низкоплавкие твердые вещества. Огромное большинство твердых органических веществ плавится в интервале сравнительно невысоких температур (от комнатной до 400 °С). Большая часть неорганических соединений представляет собой твердые вещества, плавящиеся при весьма высоких температурах.

Органические молекулы в основном образованы ковалентными неполярными связями С–С, или ковалентными полярными типа С–О, С–N, С–Hal. Классическая теория валентных связей не в состоянии объяснить все типы связей, существующие в органических соединениях, поэтому современная теория использует методы молекулярных орбиталей и квантовохимические методы.

Определение структуры органических соединений. За все время существования органической химии как науки важной задачей было определить структуру органических соединений. Это значит узнать, какие атомы входят в состав соединения, в каком порядке эти атомы связаны между собой и как расположены в пространстве.

Существует несколько *методов* решения этих задач.

Элементный анализ заключается в том, что вещество разлагается на более простые молекулы, по количеству которых можно определить количество атомов, входящих в состав соединения. С помощью этого метода невозможно установить порядок связей между атомами. Он часто используется лишь для подтверждения предположенной структуры.

Инфракрасная спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния (ИК-спектроскопия и КР-спектроскопия). Вещество взаимодействует с электромагнитным излучением (светом) инфракрасного диапазона (в ИК-спектроскопии наблюдают поглощение, в КР-спектроскопии – рассеяние излучения). Этот свет при поглощении возбуждает колебательные и вращательные уровни молекул. Опорными данными являются число, частота и интенсивность колебаний молекулы, связанных с изменением дипольного момента (ИК-спектроскопия) или поляризуемости (КР-

спектроскопия). Методы позволяют установить наличие определенных функциональных групп в молекуле. Часто используются и для того чтобы подтвердить идентичность исследуемого вещества с некоторым уже известным веществом путем сравнения спектров.

Масс-спектрометрия. Вещество при определенных условиях (электронный удар, химическая ионизация и др.) превращают в ионы без потери атомов (молекулярные ионы) и с потерей (осколочные). Этот метод позволяет определить молекулярный вес и иногда установить наличие различных функциональных групп.

Метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) основан на взаимодействии ядер, обладающих собственным магнитным моментом (спином) и помещенных во внешнее постоянное магнитное поле, с электромагнитным излучением радиочастотного диапазона. Один из главных методов, который может быть использован для определения химической структуры. Метод используют также для изучения пространственного строения молекул, динамики молекул.

Метод ультрафиолетовой спектроскопии (УФ-спектроскопия). Метод основан на поглощении электромагнитного излучения ультрафиолетовой и видимой области спектра при переходе электронов в молекуле с верхних заполненных уровней на вакантные уровни (возбуждение молекулы). Чаще всего используется для определения наличия и характеристик конъюгированных π -систем.

Методы аналитической химии позволяют определить наличие некоторых функциональных групп по специфическим химическим реакциям, факт протекания которых можно фиксировать визуально или с помощью других методов.

Описанных выше методов, как правило, полностью хватает для определения структуры неизвестного вещества.

4. Теория строения органических соединений А. М. Бутлерова

Основой для правильного и глубокого понимания химической природы органических веществ служит теория химического строения веществ А. М. Бутлерова.

Основные положения теории строения органических соединений А. М. Бутлерова следующие:

1. Атомы в молекулах соединены друг с другом в определенной последовательности согласно их валентностям. Последовательность межатомных связей в молекуле называется ее *химическим строением* и отражается одной структурной формулой.

2. Химическое строение можно устанавливать химическими методами. (В настоящее время используются также современные физические методы.)

3. Свойства веществ зависят от их химического строения. По свойствам данного вещества можно определить строение его молекулы, а по строению молекулы – предвидеть свойства.

4. Атомы и группы атомов в молекуле оказывают взаимное влияние друг на друга.

При изучении теории строения следует обратить внимание на материалистическое значение взглядов, высказанных А. М. Бутлеровым. До А. М. Бутлерова даже такие крупные химики того времени, как Ф. А. Кекуле и Ш. Ф. Жерар, считали, что истинное строение молекул веществ непознаваемо. Они предлагали пользоваться лишь эмпирическими формулами, отражающими состав вещества, но не его строение. Эти взгляды были проявлением философского агностицизма, что в значительной степени тормозило дальнейшее развитие органической химии. А. М. Бутлеров первый со всей определенностью высказал в своем докладе на съезде немецких естествоиспытателей и врачей в Шпейере мнение, что химическое строение органических веществ познаваемо, и указал методы и пути определения химического строения органических веществ. По учебникам следует ознакомиться с методами определения строения органических соединений, составить понятие о принципах качественного и количественного анализа органических соединений.

Теория А. М. Бутлерова явилась научным фундаментом органической химии и способствовала быстрому ее развитию. Опираясь на положения теории, А. М. Бутлеров дал объяснение явлению *изомерии*, предсказал существование различных изомеров и впервые получил некоторые из них. Явление изомерии, то есть существование веществ, обладающих одинаковым составом, молекулярным весом, но различными свойствами, было известно давно. Однако до создания А. М. Бутлеровым теории строения явление изомерии не получило научного объяснения. Исходя из основного положения теории строения о зависимости свойств веществ от их качественного и количественного состава и химического строения, он объяснил различие в свойствах изомеров разным строением их молекул. Всякая научная теория ценна тем, что позволяет предвидеть, предсказывать новые факты и явления. Д. М. Менделеев, пользуясь созданной им периодической системой, предсказал существование новых, неизвестных элементов.

А. М. Бутлеров на основе своей теории предсказал существование новых, неизвестных соединений и даже классов соединений и сам синтезировал некоторые вещества. Так, например, он предсказал существование третичных спиртов и синтезировал один из третичных спиртов (триметилкарбинол).

Контрольные вопросы

1. Что изучает органическая химия?
2. Почему изучение органических соединений выделено в самостоятельную науку?

3. Какова роль органической химии в различных областях человеческой деятельности?
4. Какое положение занимает углерод в периодической системе элементов? Какие специфические свойства органических соединений определяются положением углерода в периодической системе и строением его атома?
5. В чем причины многообразия органических соединений?
6. Каковы основные положения теории химического строения веществ А. М. Бутлерова?

Тема 2. Атомы, молекулы, химическая связь

1. Современные представления о строении атома.
2. Химическая связь. Типы химической связи.
3. Молекулярно-орбитальная теория образования химической связи.
4. Свойства ковалентной связи.

1. Современные представления о строении атома

Теория химического строения А. М. Бутлерова получила свое дальнейшее развитие в электронных представлениях химии. Для понимания этой теории с точки зрения современного учения о строении атома рассмотрим общеизвестные факты. Законы классической механики не раскрывают особенности строения и реакционной способности органических соединений. Это объясняется прежде всего тем, что классическая механика рассматривает электрон как материальную частицу, которая несет отрицательный заряд и вращается вокруг ядра по определенной орбите, и не учитывает волновых свойств электрона, которые присущи материи любой массы.

Квантовая (или волновая) механика учитывает свойства электрона, похожие на свойства светового луча. Волновая механика утверждает, что электрон движется вокруг ядра не по *определенной орбите*, а как бы в шаровом пространстве вокруг ядра. Заряд электрона как бы размазан вокруг ядра. При этом вероятность нахождения электрона в различных местах вокруг ядра не одинакова. Распределение вероятности нахождения электрона в пространстве вокруг ядра обозначают в виде *электронного облака*, плотность которого убывает от центра к периферии (рис. 1).

Таким образом, часть атомного пространства, в котором вероятность нахождения электрона максимальна, называется **атомной орбиталью (АО)**.

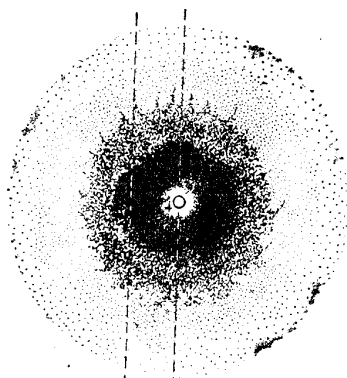


Рис. 1. Современная схема строения атома водорода

Электронейтральный атом состоит из положительно заряженного ядра, вокруг которого движутся отрицательно заряженные электроны. Число электронов в атоме равно атомному номеру данного элемента, то есть заряду ядра.

Состояние каждого электрона характеризуют четыре квантовых числа:

1) *главное квантовое число* n показывает общий запас энергии электрона и обозначается n ;

2) *побочное квантовое число* l характеризует момент количества движения и определяет форму орбитали. При $l = 0$ атомная орбиталь имеет сферическую форму и обозначается как s -орбиталь (рис. 2). При $l = 1$ атомная орбиталь имеет форму объемной восьмерки (два одинаковых лепестка) и называется p -орбиталью. Она характеризуется наличием одной узловой плоскости. Вероятность нахождения электрона в этой плоскости равна 0;

3) *магнитное квантовое число* m определяет ориентацию орбитали в пространстве (рис. 2);

4) *спиновое квантовое число* s характеризует вращение электрона вокруг собственной оси (спина) и принимает одно из двух значений: $+\frac{1}{2}$ или $-\frac{1}{2}$.

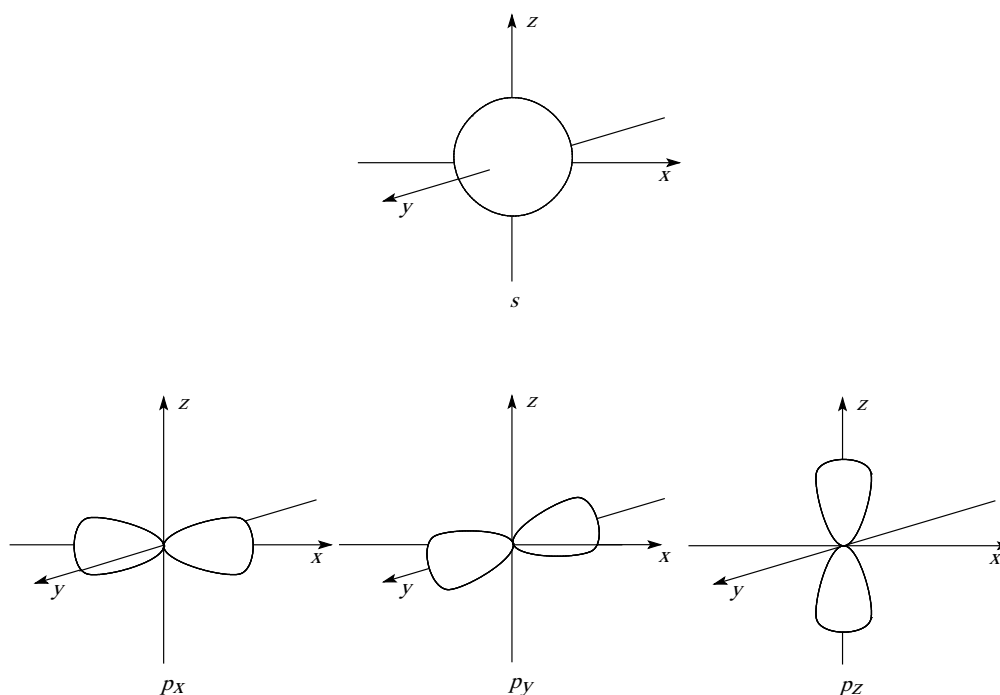


Рис. 2. Схематическое изображение s -орбитали со сферической симметрией и трех p -орбиталей, направление которых указано тремя взаимно перпендикулярными векторами, проходящими через начало координат

Электроны распределяются вокруг ядра по энергетическим уровням (квантовым слоям). Количество уровней атома элемента равно *номеру периода*, в котором находится элемент в периодической системе. В каждом уровне может содержаться определенное количество электронов: не более чем содержит атом инертного газа (He, Ne, Ar и т. д.), находящийся в том же периоде, в котором находится данный элемент. Таким образом, 1-й уровень может содержать не более 2 электронов; 2-й уровень – не более 8 электронов; 3-й уровень – не более 18; 4-й уровень – не более 32 электронов. Отсюда следует, что максимально возможное число электронов на уровнях всегда равно удвоенному квадрату номера уровня, то есть $2n^2$, где n – номер уровня (слоя), или главное квантовое число, имеющее всегда целочисленное значение (1, 2, 3 и т. д.).

Электроны в незаполненном уровне называют валентными электронами. Это верно лишь применительно к элементам от водорода до кальция включительно. Но электроны незаполненных оболочек *переходных элементов* (от скандия до меди и в аналогичных им элементах следующих больших периодов периодической системы), а также в *лантаноидах* (редкоземельных элементах) и *актиноидах* не являются валентными.

В пределах уровня (слоя) электроны распределяются по подуровням (подслоям). Номер уровня определяет число подуровней в нем. Например, I уровень имеет один подуровень (здесь оба эти понятия отождествляются); II уровень имеет два подуровня; III уровень имеет три подуровня; IV уровень – четыре подуровня и т. д.

Нумерация уровней и подуровней производится от ядра. Первые подуровни обозначают латинской буквой s , вторые – буквой p , третьи – буквой d , четвертые – буквой f . Находящиеся в этих подуровнях электроны соответственно называют s , p , d и f .

Если в атоме имеется несколько электронов с одинаковыми значениями главного и побочного квантового числа, то число таких электронов записывают в виде показателя в обозначениях s , p , d , f . Максимальное число электронов на подуровнях также строго определено. На каждом s -подуровне могут разместиться не более двух электронов; на p -подуровне – не более шести; на d -подуровне – не более десяти; на f подуровне – не более четырнадцати.


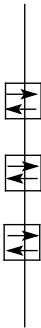



Если в атоме несколько заполненных p -ячеек (на одном подуровне их может быть не более трех), то облака заполняющих их p -электронов располагаются в трех взаимно перпендикулярных направлениях ($x - x$, $y - y$, $z - z$), проходящих через начало координат (рис. 2). Упрощенное изображение формы облака s -электрона – окружность; облака p -электрона – восьмерка.

Находящиеся в каждом подуровне электроны отличаются друг от друга качественными состояниями, или ячейками, характеризующими момент количества движения электрона. Иными словами, электроны на подуровнях отличаются различным значением побочного квантового числа и характеризуются определенными качественными состояниями. Найдено, что электроны всех s -подуровней могут находиться только в одном состоянии; электроны p -подуровней – в трех состояниях; d -подуровней – в пяти состояниях; f -подуровней – в семи состояниях.

Схема квантования энергии электронов

Главное квантовое число (n)	Электронные состояния (ячейки) изображены квадратиками; электроны с различным спином – разнонаправленными стрелками	Последовательность заполнения электронных уровней ($n+l$)	Побочное (орбитальное) квантовое число (l)	Буквенное обозначение подуровней	Магнитное квантовое число (m) – число возможных состояний (от $-l...0...+l$)	Максимальное число электронов на уровне (N) $N=2n^2$
1		(1+0=1)	0	s	(0) = 1	2
2		(2+0=2) (2+1=3)	0 1	s p	(0) = 1 (-1, 0, +1) = 3	8
3		(3) (4) (5)	0 1 2	s p d	(0) = 1 (-1, 0, +1) = 3 (-2, -1, 0, +1, +2) = 5	18
4		(4) (5) (6) (7)	0 1 2 3	s p d f	(0) = 1 (-1, 0, +1) = 3 (-2, -1, 0, +1, +2) = 5 (-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3) = 7	32

Окончание табл. 1

5		(5)	0	<i>s</i>	(0) = 1	50
		(6)	1	<i>p</i>	(-1, 0, +1) = 3	
		(7)	2	<i>d</i>	(-2, -1, 0, +1, +2) = 5	
		(8)	3	<i>f</i>	(-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3) = 7	
		(9)	4	<i>g</i>	(-4, -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3, +4) = 9	

В каждой ячейке (состоянии) может находиться не более двух электронов, отличающихся спином, то есть с антипараллельным вращением электрона вокруг собственной оси (*принцип Паули*). Непарные электроны (одиночные) обуславливают валентность. По *правилу Гунда* электроны располагаются на АО так, чтобы сохранялось наибольшее число электронов с параллельными спинами, то есть на АО с одинаковой энергией, так называемых *вырожденных орбиталях*, электроны стремятся расположиться поодиночке.

В соответствии с *принципом устойчивости* АО заполняются электронами в порядке повышения их энергетических уровней ($n+l$):

$$1s < 2s < 3s < 3p < 4s < 3d \dots,$$

то есть сначала заполняются орбитали с меньшей энергией.

Распределение электронов по уровням и подуровням называют квантованием энергии электронов (табл. 1).

Атом возбуждается воздействием энергии извне. При этом парные электроны могут разъединяться. Образуются два одиночных непарных электрона. Один из них переходит на ближайшую возможную ячейку. Непарные электроны, называемые валентными, участвуют в образовании химической связи. Этот факт продемонстрируем на примере атомов углерода (рис. 3).

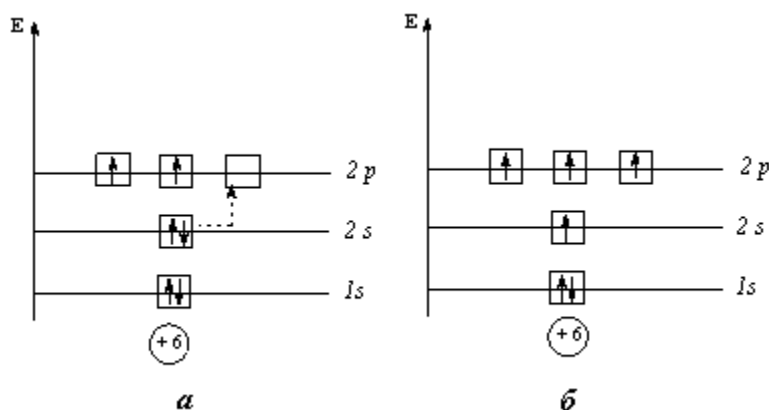


Рис. 3. Схема разъединения электронов при возбуждении атома углерода:
а – нормальный атом углерода; **б** – возбужденный атом углерода

Таким образом, электронная формула нормального атома углерода $1s^2 2s^2 2p^2$, электронная формула возбужденного атома углерода $1s^2 2s^1 2p^3$.

2. Химическая связь. Типы химической связи

Одной из основных составляющих теории органической химии является вопрос о природе химической связи, понимание которого стало возможным лишь после открытия электрона (доказательства материальности электрона получены в 1897 году Е. Вихертом и Дж. Томсоном). К началу XX века были достигнуты значительные успехи в исследовании электронных оболочек атомов (в 1911 году Э. Резерфордом предложена планетарная модель атома). К этому времени стало очевидным, что химические свойства атомов определяются поведением электронов, находящихся на внешнем электронном уровне, так называемых *валентных электронов* (понятие введено

И. Штарком в 1907 году). В этот период в органической химии начинают развиваться электронные представления (В. Коссель, Дж. Льюис, И. Ленгмюр, И. Штарк).

Исследователи обратили внимание на тот факт, что наиболее устойчивые химические элементы (инертные газы) содержат на внешнем уровне по восемь электронов (гелий – два электрона). Для атомов других элементов характерно стремление к приобретению или отдаче электронов с образованием устойчивых ионов, обладающих электронной конфигурацией инертного газа. Это наблюдение послужило предпосылкой возникновения *октетной теории*, или *теории электронных пар* (1916–1917 гг.). Учитывая стабильность конфигурации из восьми электронов, авторы теории постулировали, что при возникновении химической связи атомы стремятся образовать устойчивый октет (в случае водорода – дублет).

В соответствии с октетной теорией возникновение стабильных восьми-электронных оболочек атомов в образующихся молекулах может происходить двумя путями, каждый из которых приводит к образованию определенного типа связи.

Ионная связь характерна для соединений, где образование устойчивых октетов связано с полной отдачей электрона одним атомом и приобретением его другим. При этом атомы превращаются в ионы с завершенными оболочками. Связь, образованная за счет электростатического притяжения между ионами, называется ионной. *Наиболее типичные ионные соединения состоят из катионов металлов, принадлежащих к I и II группам периодической системы, и анионов неметаллических элементов, принадлежащих к VI A и VII A группам.*

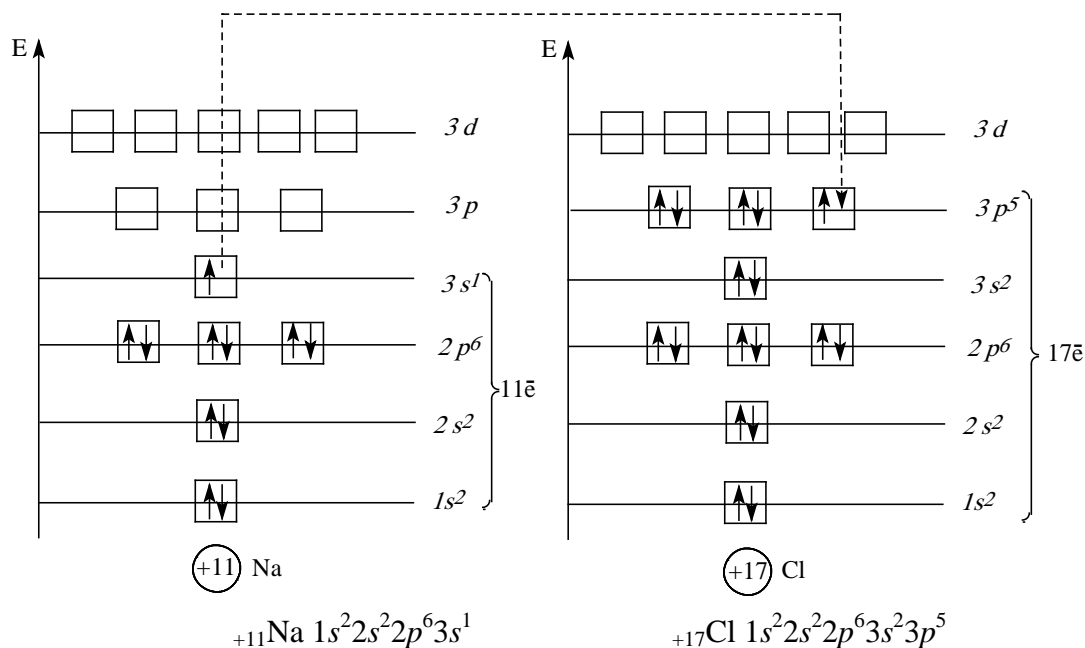


Рис. 4. Схема квантования энергии и электронные формулы электронов атомов натрия и хлора

Рассмотрим механизм образования ионной связи на примере молекулы NaCl. Na – атом металла, Cl – атом неметалла. Из схемы распределения электронов данных атомов (рис. 4) следует, что на последнем энергетическом уровне у натрия и у хлора по одному валентному электрону.

Таким образом, ионная связь в хлориде натрия образуется в результате переноса электрона от атома натрия к атому хлора. При этом атомы натрия и хлора превращаются в ионы: соответственно катион натрия и анион хлора (рис. 5):

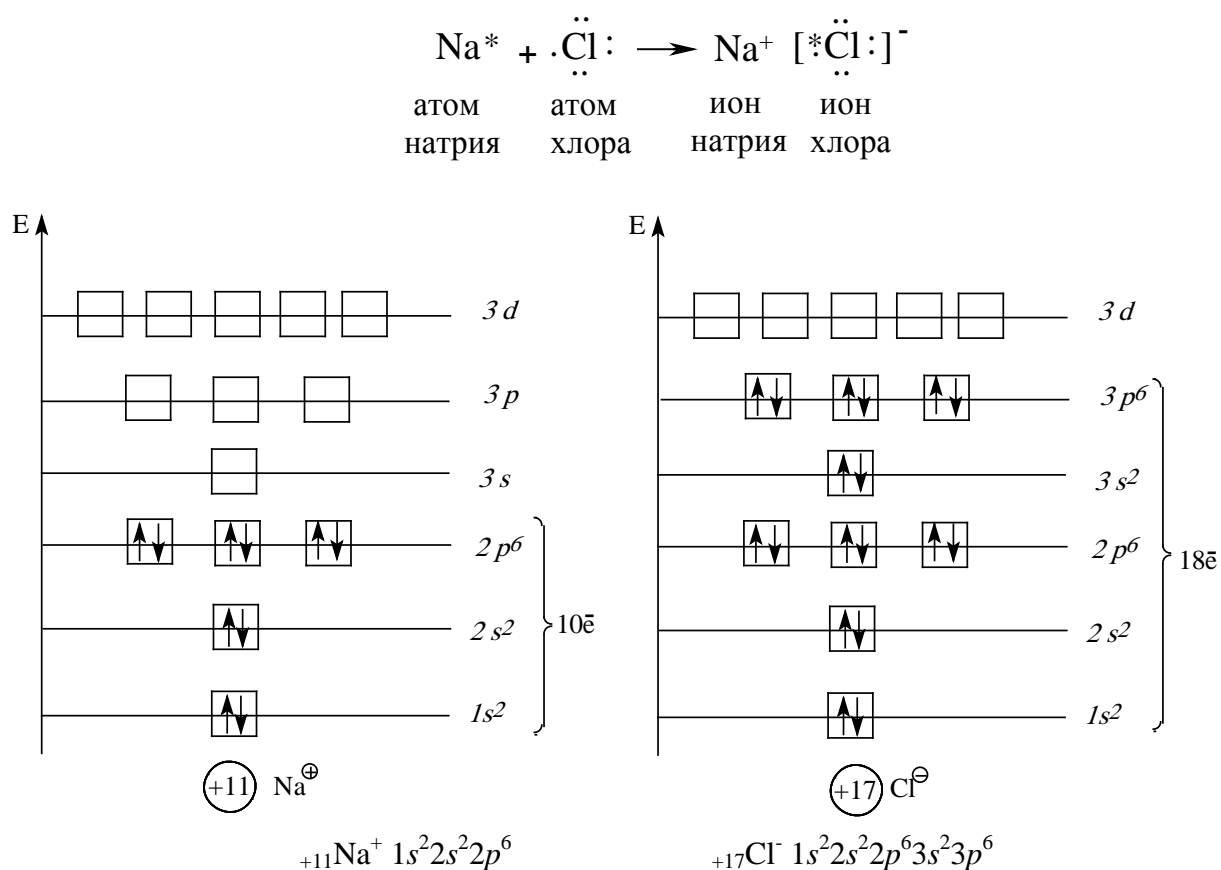
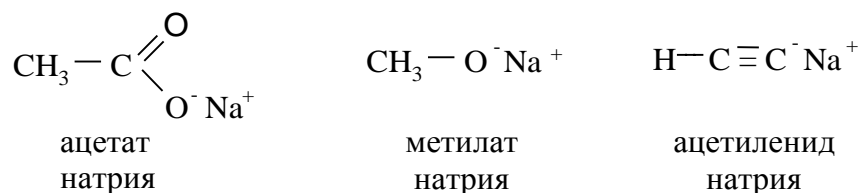


Рис. 5. Схема квантования энергии и электронные формулы электронов катиона натрия и аниона хлора

Примеры ионной связи в органической химии:



Ковалентная связь. Она образуется, когда устойчивые октеты создаются путем обобществления электронов. При этом химическая связь возникает за счет электронной пары, принадлежащей одновременно двум атомам. Связь, образованная двумя обобществленными электронами, называется *ковалентной*.

Различают два механизма образования ковалентной связи: коллигация и координация.

А. Коллигация (обменный механизм) – каждый из атомов предоставляет по одному электрону в общее пользование: *ковалентная неполярная* и *ковалентная полярная* связи.

Ковалентная связь, при которой общие электронные пары притягиваются к связанным атомам с одинаковой силой, то есть связь, возникающая между атомами с одинаковой электроотрицательностью, называется *неполярной*.

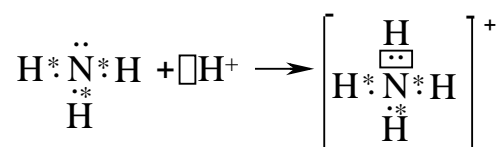
Ковалентная связь, при которой общие электронные пары притягиваются к связанным атомам с разной силой, то есть связь, возникающая между атомами с незначительно различающейся электроотрицательностью, называется *полярной*.

Каждую ковалентную связь в молекуле можно представить в виде крестиков (звездочек) и точек. Каждая точка или крестик изображают электрон в валентной оболочке атома. Для записи двойной ковалентной связи используют две пары точек и крестиков, а для записи тройной – три пары крестиков и точек (табл. 2).

Таблица 2

Формула	Связь			
	Ковалентная неполярная		Ковалентная полярная	
	H ₂	O ₂	HCl	H ₂ S
Механизм	$H^* + \cdot H \rightarrow H \begin{smallmatrix} \times \\ \times \end{smallmatrix} H$	$\begin{smallmatrix} * & * \\ * & * \end{smallmatrix} O^* + \cdot \ddot{O} \rightarrow \begin{smallmatrix} * & * \\ * & * \end{smallmatrix} O \begin{smallmatrix} \times \\ \times \end{smallmatrix} \ddot{O} \cdot$	$H^* + \cdot \ddot{Cl} \rightarrow H \begin{smallmatrix} \times \\ \times \end{smallmatrix} \ddot{Cl} \cdot$	$2H^* + \cdot \ddot{S} \cdot \rightarrow H \begin{smallmatrix} \times \\ \times \end{smallmatrix} \ddot{S} \begin{smallmatrix} \times \\ \times \end{smallmatrix} H$
Структурная формула	H–H	O=O	$H^{\delta+} \rightarrow Cl^{\delta-}$	$H^{\delta+} \rightarrow S^{\delta-}$ \uparrow $H^{\delta+}$

Б. Координация (донорно-акцепторный механизм) – один из атомов (донор) предоставляет в общее пользование электронную пару, а другой (акцептор) имеет в своей оболочке вакантную орбиталь:



Оба способа представляют собой различные пути образования ковалентной связи, строение которой не зависит от механизма образования.

Водородная связь относится к особому типу донорно-акцепторных взаимодействий (слабые взаимодействия). Она возникает в случае, когда водород ковалентно связан с сильно электроотрицательным элементом (О, F, N). Электронная пара связи при этом значительно смещена к электроотрицательному атому, и на водороде появляется дробный положительный заряд. В случае приближения к нему электроотрицательного атома другой молекулы возникает сила притяжения между последним и атомом водорода. Элек-

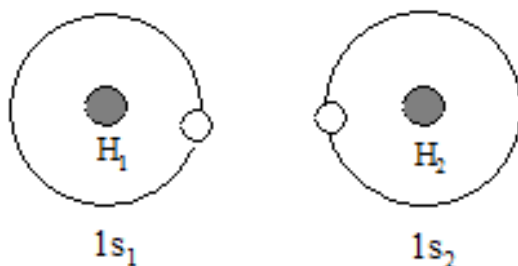
троотрицательный атом в этом случае выступает как донор электронов, тогда как водород с недостатком электронной плотности – в качестве акцептора. Таким образом, водородную связь можно рассматривать как особую разновидность электростатического взаимодействия, когда водород находится между двумя электроотрицательными атомами, с одним из которых он связан ковалентно.



Водородная связь оказывает заметное влияние на физико-химические характеристики соединений: температуры кипения и плавления, растворимость в воде. В частности, образование межмолекулярных водородных связей в молекулах воды, спиртов и других соединений приводит к повышению их температуры кипения, так как требуется дополнительная энергия для разрушения этих многочисленных связей и перевода в парообразное состояние.

3. Молекулярно-орбитальная теория образования химической связи

Метод молекулярных орбиталей исходит из того, что каждую молекулярную орбиталь (МО) представляют в виде алгебраической суммы (линейной комбинации) атомных орбиталей (АО). Например, в молекуле водорода в образовании МО могут участвовать только $1s$ атомные орбитали двух атомов водорода, которые дают две МО, представляющие собой сумму и разность атомных орбиталей $1s_1$ и $1s_2$ – $\text{MO}_{\pm} = C_1 1s_1 \pm C_2 1s_2$.



$$\text{MO}_{\pm} = C_1 1s_1 \pm C_2 1s_2$$

Поскольку ядра во взаимодействующих атомах водорода одинаковы, то и вклад атомных орбиталей будет одинаковым, что обеспечивается равенством коэффициентов, с которыми s -орбитали участвуют в линейной комбинации ($C_1 = C_2 = C$). Таким образом, можно записать две молекулярные орбитали как сумму и разность АО атомов водорода:

$$\text{MO}_{+} = 1s_1 + 1s_2 \qquad \text{MO}_{-} = 1s_1 - 1s_2$$

Поскольку в молекуле водорода взаимодействие возможно только по оси молекулы, то каждая из MO_{\pm} может быть переобозначена как $\sigma^{CB} = 1s_1 + 1s_2$ и $\sigma^* = 1s_1 - 1s_2$ и названа соответственно связывающей (σ^{CB}) и разрыхляющей (σ^*) молекулярными орбиталями (рис. 6).

Из рисунка 6 видно, что электронная плотность посередине между ядрами для σ^{CB} значительна, а для σ^* равна нулю. Отрицательно заряженное электронное облако, сконцентрированное в межъядерном пространстве, притягивает положительно заряженные ядра и соответствует связывающей молекулярной орбитали σ^{CB} . А МО с нулевой плотностью в межъядерном пространстве соответствует разрыхляющей орбитали σ^* .

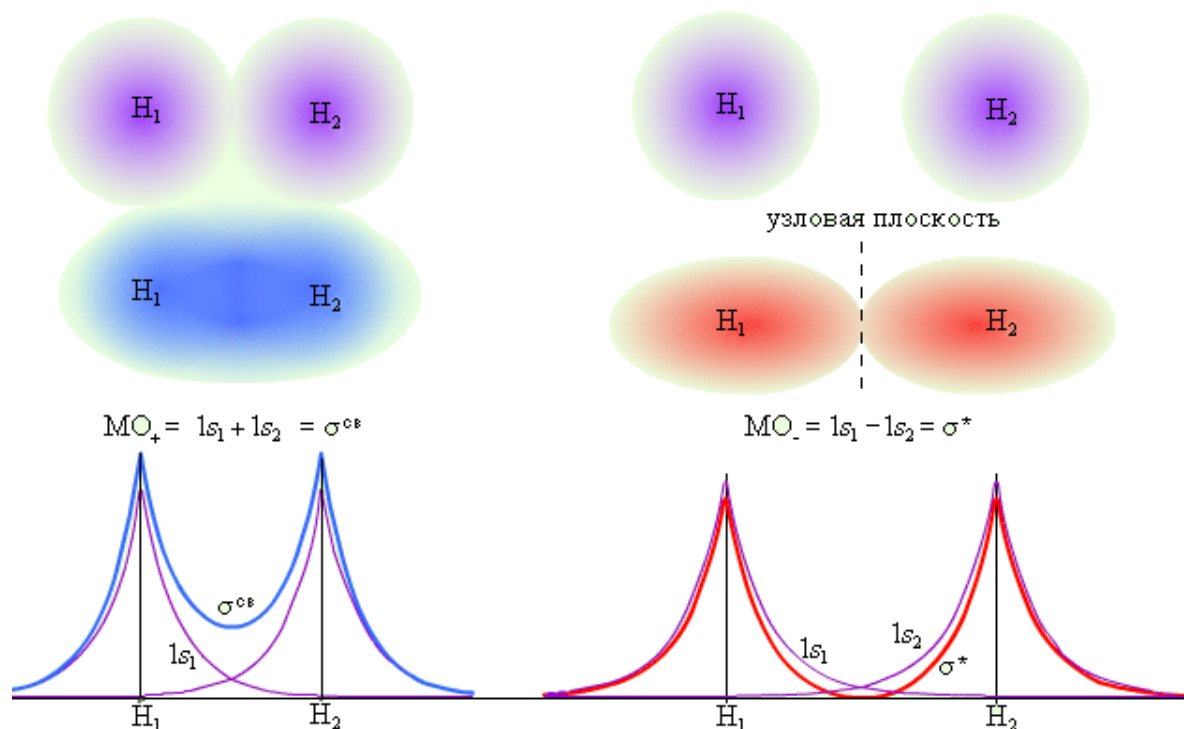


Рис. 6. Распределение электронной плотности в молекуле H_2

Состояния σ^{CB} и σ^* отвечают разным уровням энергии, причем молекулярная орбиталь σ^{CB} имеет более низкую энергию по сравнению с исходными АО двух невзаимодействующих атомов водорода $1s_1$ и $1s_2$ (рис. 7).

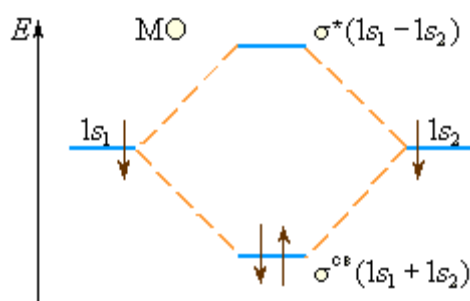


Рис. 7. Энергетическая диаграмма атомных и молекулярных уровней водорода

Переход двух электронов на МО σ^{CB} способствует понижению энергии системы; этот энергетический выигрыш равен энергии связи между атомами в молекуле водорода $H-H$. Рисунок 8 иллюстрирует изменение энергии МО

$\sigma^{\text{св}}$ и σ^* в зависимости от межатомного расстояния r_{12} . При большом расстоянии r_{12} их энергия будет мало отличаться от энергий АО $1s_1$ и $1s_2$. При некотором r_0 энергия $\sigma^{\text{св}}$ достигнет минимума и будет соответствовать энергии связи $E_{\text{св}}$ молекулы Н–Н. При дальнейшем сближении ядер энергии $\sigma^{\text{св}}$ и σ^* начинают повышаться, поскольку силы отталкивания начинают преобладать над силами притяжения.

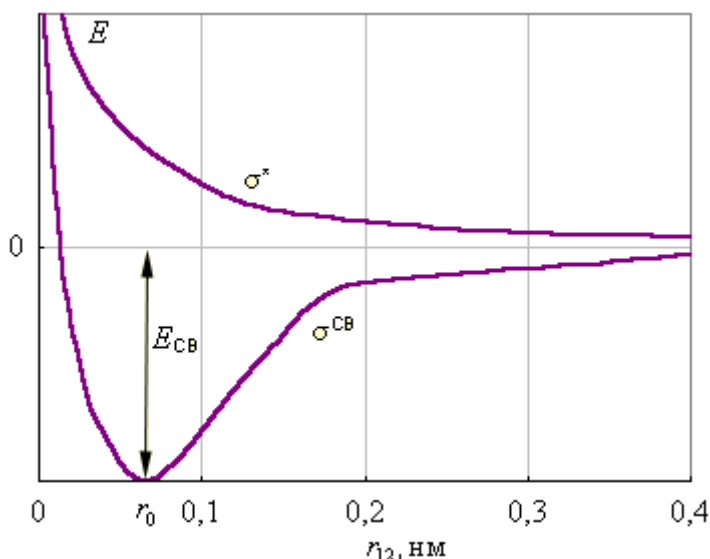


Рис. 8. Энергии МО в H_2 в зависимости от межъядерного расстояния

В молекуле ядра колеблются вблизи равновесного расстояния r_0 , соответствующего минимуму энергии $E_{\text{св}}$.

Заселение электронами связывающей МО $\sigma^{\text{св}}$ стабилизирует систему, а заселение разрыхляющих – дестабилизирует ее.

Согласно методу МО порядок (кратность) связи n определяется полуразностью числа связывающих $N_{\text{св}}$ и разрыхляющих $N_{\text{раз}}$ электронов:

$$n = \frac{N_{\text{св}} - N_{\text{раз}}}{2}$$

При нулевой кратности связи, как в случае He_2 , молекула не образуется.

4. Свойства ковалентной связи

В органических соединениях преобладает ковалентная связь. Именно присутствием ковалентной связи объясняется резкое отличие свойств органических соединений от неорганических. Неорганические соединения с электровалентной связью высокополярны, часто солеобразны, в водных растворах электропроводны, имеют высокие температуры плавления и кипения и представляют собой в основном твердые вещества, образующие ионные кристаллические решетки.

Органические соединения, образованные с помощью ковалентных связей, малополярны, как правило, плохо растворимы в полярных растворителях, имеют низкие температуры плавления и кипения, формируют молекулярные кристаллические решетки, растворы их не обладают электропроводностью. Подобные отличия проистекают из определенных свойств ковалентной связи. Ковалентная связь характеризуется длиной, энергией, полярностью, поляризуемостью, насыщенностью и направленностью в пространстве. Последние две характеристики отсутствуют в случае ионного взаимодействия.

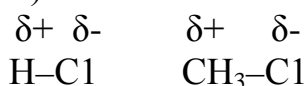
Под **длиной связи** понимают равновесное расстояние между ядрами связанных атомов (соответствует минимуму энергии системы из двух ядер). Длину связи выражают в нанометрах ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$) и находят физико-химическими методами (например, с помощью рентгеноструктурного анализа). Половина длины связи в симметричной молекуле (H–H, Cl–Cl) называется **ковалентным радиусом**. Зная ковалентные радиусы атомов, можно вычислить длину связи как сумму ковалентных радиусов соответствующих атомов.

Энергией связи называют энергию (E), выделяющуюся при образовании молекулы из одиночных атомов. Энергию выражают в кДж/моль или ккал/моль ($1 \text{ ккал} = 4,1876 \text{ кДж}$). Нередко чем длиннее связь, тем меньше ее энергия, и наоборот.

Очень важной характеристикой ковалентной связи является **полярность**, или **статическая поляризация**. Полярность связи отражает взаимное влияние непосредственно связанных атомов. Ковалентная связь полярна в случаях, когда связанные атомы разнородны и один из них обладает большей способностью притягивать к себе электроны, то есть большей электроотрицательностью – ЭО (Л. Полинг).

Электроотрицательность – способность атома притягивать электроны собственной электронной оболочки: чем больше электроотрицательность элемента, тем сильнее притяжение между ядром и внешними (валентными) электронами.

Полярными являются, например, молекулы хлороводорода и хлорметана. Большая электроотрицательность атома хлора приводит к смещению общей электронной пары связи к этому атому и появлению на нем частичного (дробного) отрицательного заряда (дробный заряд символизирует значок δ – «дельта»). На атомах водорода и углерода соответствующих молекул возникает недостаток электронов (δ^+):



Напротив, в молекуле водорода связаны два одинаковых атома, и электронная плотность распределена равномерно между двумя атомами. По этой причине молекула водорода неполярна. Неполярной является и связь C–C в молекуле этана:



Чем больше разность ЭО связанных атомов, тем более полярной является образованная ими связь. Так, С–F более полярна, чем С–Cl, а связь С–I практически неполярна.

Количественно полярность можно охарактеризовать величиной дипольного момента, которая показывает степень разделения зарядов. Молекула имеет электрический дипольный момент в случае, если центр положительного заряда в ней не совпадает с центром отрицательного заряда. Величина дипольного момента μ («мю») для двух зарядов ($+q$ и $-q$), находящихся на расстоянии l , вычисляется по формуле: $\mu = ql$. Дипольный момент измеряется в дебаях (D).

Дипольный момент является вектором, его обозначают в виде стрелки, направленной от положительного конца диполя к отрицательному: $\text{H}^{\delta+} \rightarrow \text{Cl}^{\delta-}$.

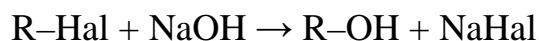
Полярность связи имеет непосредственное отношение к реакционной способности соединения. Иллюстрацией может служить сравнение характера взаимодействия метана, метилового спирта и фтороводорода с металлическим натрием. Реакционная способность соединений в этом ряду резко возрастает: реакция с метаном не идет, а со фтором идет со взрывом. Это происходит благодаря увеличению электроотрицательности атомов в ряду С, О, F и, соответственно, полярности связей этих атомов с водородом.

Для оценки реакционной способности молекул не менее важное значение, чем полярность, имеет такая характеристика ковалентной связи, как поляризуемость. **Поляризуемость** (*динамическая поляризация*) – это способность электронной оболочки атома или молекулы деформироваться под воздействием внешнего поля, в качестве которого могут выступать ионы или полярные молекулы. Вспомним, что в отличие от поляризуемости, полярность связи зависит только от природы связанных атомов, только от внешнего воздействия. Поляризуемость – это временная поляризация, которая может исчезать при снятии действия поля.

Поляризуемость связи возрастает с уменьшением разности ЭО атомов, образующих эту связь. Таким образом, существует обратная зависимость между полярностью и поляризуемостью ковалентной связи: чем больше электроны сдвинуты в статической молекуле благодаря статической поляризации, тем меньше остается возможности для их смещения под внешним воздействием (динамическая поляризация). Подобная взаимосвязь хорошо прослеживается на примере молекул галогеноводородов. От HF к HI поляризуемость возрастает.

Хорошо известно, что в ряду галогеноводородов именно H–I в водном растворе представляет собой самую сильную кислоту, несмотря на низко выраженную полярность связи между водородом и йодом. Причина состоит в высокой поляризуемости этой связи, вследствие которой протон легко отщепляется под воздействием полярных молекул воды.

Поляризуемость молекул имеет важное значение для объяснения поведения их в момент реакции, например в реакции гидролиза галогеналканов до спиртов раствором водной щелочи:



В ряду галогеналканов R-F, R-Cl, R-Br, R-I наиболее реакционно способными оказываются йодалканы, несмотря на практическое отсутствие полярности связи между атомами углерода и йода.

Вопросы и упражнения

1. Охарактеризуйте химический элемент № 35 на основании его положения в периодической системе по следующему плану: состав и заряд ядра изотопа ${}_{35}^{80}\text{Br}$; общее число электронов в атоме, их распределение по энергетическим уровням и подуровням (электронная формула); семейство элементов; металл или неметалл; максимальные и минимальные степени окисления; формула водородного соединения, формула и тип высшего оксида, формула и характер соответствующего ему гидроксида.

2. Напишите электронные конфигурации ионов Na^+ , Ca^{2+} , I^- .

3. Дайте определения следующим понятиям: энергия связи, длина связи, полярность связи, электронная орбиталь, ковалентная связь.

4. С точки зрения электронной и молекулярно-орбитальной теорий образования химической связи изобразить и объяснить строение бутина-1 ($\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$).

5. Объяснить с точки зрения электронной теории образования химической связи строение: а) этана; б) этена; в) этина; г) пропина; д) бутадиена-1,3; е) бутена-2.

7. При сжигании 0,5 моль некоторого циклического углеводорода X во фторе образовалось 220 г четырехфтористого углерода и 10000 г фтороводорода. Установите молекулярную формулу углеводорода X.

8. Объясните каким образом меняется реакционная способность в ряду галогеналканов и с чем это связано?

Проверь себя

1. Квантовые числа внешних электронов атома магния:

а) $n = 3, l = 0, 1, 2, 3, m = (-2, -1, 0, +1, +2), s = +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$;

б) $n = 3, l = 0, 1, 2, m = (-1, 0, +1), s = +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$;

в) $n = 3, l = 0, 1, m = (-1, 0, +1), s = +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$;

г) $n = 3, l = 0, m = 0, s = +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$.

2. Элемент периодической системы, который относится к s-элементам:

а) Ge,

б) Rb,

в) Te,

г) P.

3. Укажите атом элемента, имеющий самый больший радиус и наиболее выраженные металлические свойства.

а) кальций,

б) калий,

в) цинк, г) медь.

4. В четвертом периоде от калия к бромю электроотрицательность...

- а) ослабляется, б) усиливается,
в) не изменяется, г) нет правильного ответа.

5. Укажите гидроксид, который проявляет самые сильные основные свойства:

- а) гидроксид кальция, б) гидроксид магния,
в) гидроксид стронция, г) гидроксид бериллия.

6. Установите тип химической связи в ионе аммония.

- а) ионная, б) ковалентная полярная,
в) ковалентная неполярная, г) донорно-акцепторная.

7. Укажите тип, кратность химической связи, ее насыщаемость в молекуле этилена:

- а) ковалентная неполярная, кратность = 1, ненасыщенная,
б) ковалентная полярная, кратность = 2, насыщенная,
в) ковалентная неполярная, кратность = 2, насыщенная,
г) ковалентная неполярная, кратность = 3, насыщенная.

8. В каком соединении полярность связи выше?

- а) HI, б) HBr,
в) HCl, г) HF.

9. Существует ли ион H_2^+ , согласно методу молекулярных орбиталей?

- а) да, на связывающей 2 электрона, на разрыхляющей их нет,
б) да, на связывающей 1 электрон, на разрыхляющей их нет,
в) да, на связывающей 2 электрона, на разрыхляющей 1 электрон,
г) нет, на связывающей и на разрыхляющей по 2 электрона.

Тема 3. Теория направленных валентностей. Гибридизация орбиталей

1. Гибридизация орбиталей атома углерода в молекулах органических соединений.

2. Гибридизация орбиталей азота и кислорода в соединениях с водородом и углеродом.

1. Гибридизация орбиталей атома углерода в молекулах органических соединений

Углерод находится во втором периоде, в IV группе периодической системы. Распределение электронов в атоме углерода по энергетическим уровням и подуровням может быть изображено следующей схемой (рис. 9).

На внешнем энергетическом уровне ($n = 2$) у атома углерода находятся два неспаренных электрона (рис. 9 а). Следовательно, в основном состоянии атом углерода может образовать только две ковалентные связи. Однако известно, что углерод в соединениях проявляет валентность, равную четырем. Если сообщить атому углерода некоторую энергию (161,5 ккал/моль), один электрон с s -орбиты может перейти на свободную p -орбиту (свободная ячейка в схеме) более высокого энергетического p -подуровня и тогда на внешнем энергетическом уровне атома углерода будет находиться четыре неспаренных электрона. Электронное состояние атома углерода в возбужденном состоянии может быть изображено схемой (рис. 9 б): $1s^2 2s^1 2p^3$. В этом случае углерод способен образовать четыре ковалентных связи. Затрата энергии на перевод атома углерода в возбужденное состояние с избытком компенсируется при образовании двух новых ковалентных связей четырехвалентного углерода.

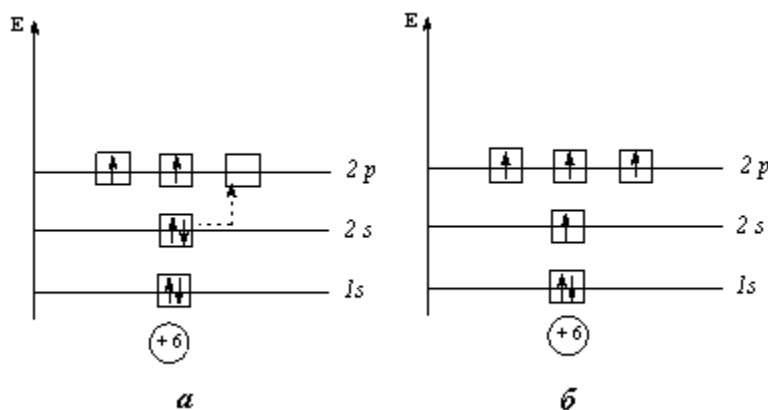


Рис. 9. Схема разъединения электронов при возбуждении атома углерода:
а – нормальный атом углерода; **б** – возбужденный атом углерода

Согласно принципам квантовой механики положение электрона на орбите не может быть точно определено. Квантовая механика позволяет определить только вероятность пребывания электрона в определенном положении относительно ядра (плотность электронного облака). Электроны, находящиеся в различных энергетических состояниях, образуют электронное облако различной формы. Электронное облако в s -состоянии имеет форму шара (рис. 10 а). Электронное облако в p -состоянии имеет форму гантели, причем оси орбит трех p -электронов взаимно перпендикулярны (рис. 10 б).

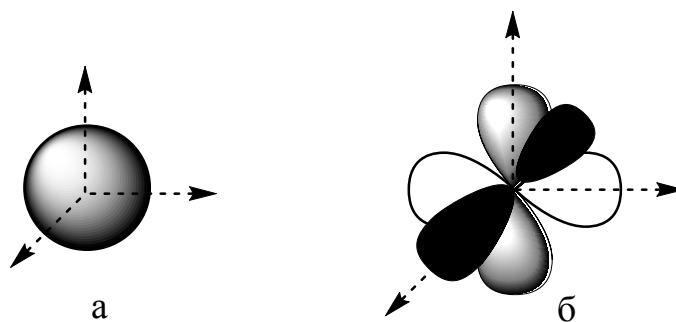


Рис. 10. Формы электронных облаков: а – форма s -орбитали, б – форма p -орбитали

Тетраэдрическая или sp^3 -гибридизация. Квантовые расчеты показали, что в молекуле метана все четыре связи С–Н одинаковые, хотя образованы орбиталями разной формы. Это можно объяснить *гибридизацией* – выравниванием (усреднением) энергии у атомов элемента различных АО в результате смещения перед химическим взаимодействием (или в его процессе), что приводит к образованию гибридных орбиталей. При образовании молекулы метана все четыре электрона распределяются на гибридных орбиталях и, следовательно, в гибридизации участвуют один s - и три p -электрона. Такой тип гибридизации называется sp^3 -гибридизацией, и углерод в этом случае находится в *первом валентном состоянии*. При sp^3 -гибридизации электронные облака гибридизированных электронов располагаются в пространстве, в направлении от центра тетраэдра (где находится ядро) к его вершинам (рис. 11). Тетраэдрический угол между электронными облаками равен $109^\circ 28'$, что соответствует наименьшей энергии отталкивания электронов.

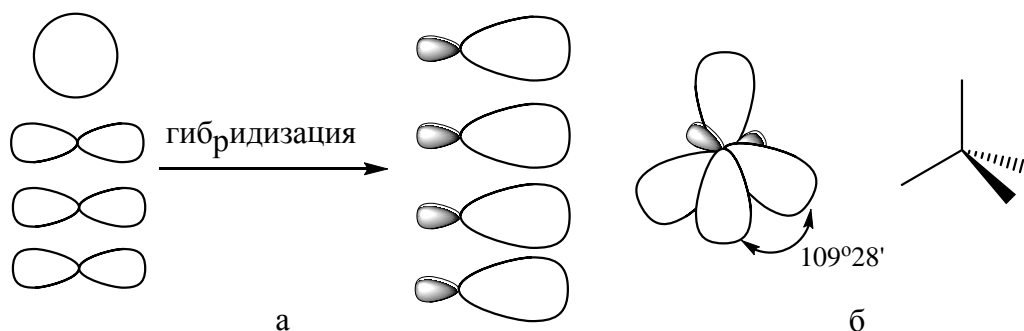


Рис. 11. Орбитальная модель атома в sp^3 -гибризованном состоянии: а – процесс sp^3 -гибридизации, б – атом в sp^3 -гибризованном состоянии

При тетраэдрической конфигурации облака всех четырех гибридизированных электронов могут одинаково хорошо перекрываться с s -электронами атомов водорода, что приводит к образованию четырех равноценных прочных связей в молекуле метана (рис. 12).

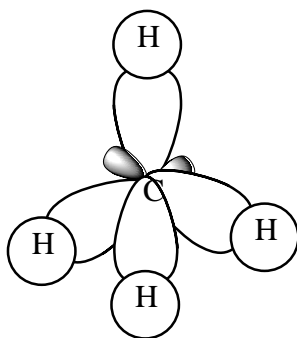


Рис. 12. Орбитальная модель молекулы метана

sp^3 -Гибридное состояние свойственно атому, если сумма числа связанных с ним атомов и числа его неподеленных электронных пар равна 4. Углерод в sp^3 -гибридном состоянии находится в *алмазе* – одной из аллотропных форм углерода, а также во всех алканах. Это состояние характерно также для атомов N, O и др., соединенных с другими атомами одинарными связями (см. ниже).

При образовании углерод-водородной связи в молекуле метана перекрывание электронных облаков происходит свободное вращение. Если в молекуле этана повернуть один атом углерода относительно другого вокруг линии σ -связи, перекрывание электронных облаков не нарушается, поэтому такой поворот может совершаться без затраты энергии (свободно).

σ -, π -Связи. При образовании ковалентной связи в молекулах органических соединений общая электронная пара заселяет связывающие молекулярные орбитали, имеющие более низкую энергию. В зависимости от формы МО – σ -МО или π -МО – образующиеся связи относят к σ - или π -типу (рис. 13).

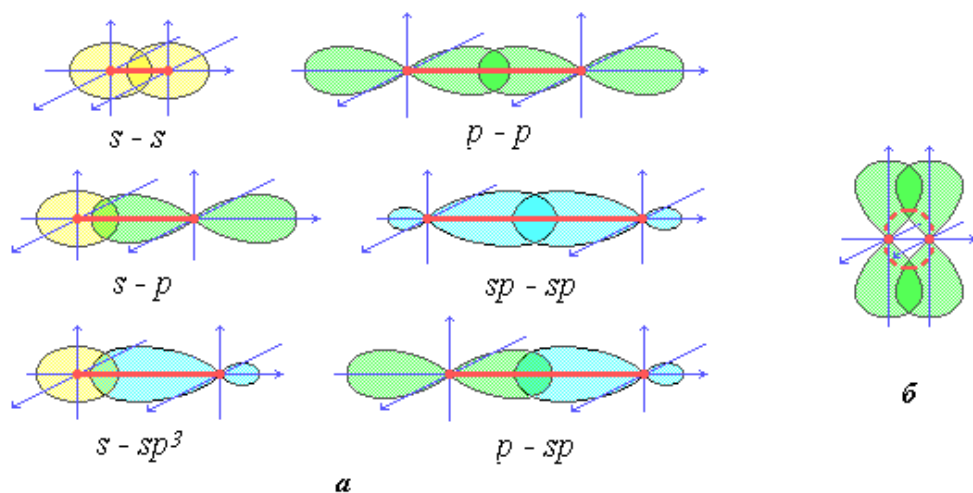


Рис. 13. Типы связей: а – σ -связь, б – π -связь

σ -Связь – ковалентная связь, образованная при перекрывании s -, p - и гибридных АО *вдоль оси*, соединяющей ядра связываемых атомов.

π -Связь – ковалентная связь, возникающая при *боковом* перекрывании негибридных p -АО. Такое перекрывание происходит *вне прямой*, соединяющей ядра атомов.

π -Связи образуются между атомами, уже соединенными σ -связью. Эта связь слабее σ -связи из-за менее полного перекрывания p -АО.

Различное строение σ - и π -молекулярных орбиталей определяет *характерные особенности* σ - и π -связей:

1) σ -связь прочнее π -связи. Это обусловлено более эффективным перекрыванием АО при образовании σ -МО и нахождением σ -электронов между ядрами;

2) по σ -связям возможно *внутримолекулярное вращение* атомов, так как форма σ -МО допускает такое вращение без разрыва связи. Вращение по π -связи невозможно без ее разрыва;

3) электроны на π -МО, находясь вне межъядерного пространства, обладают большей подвижностью по сравнению с σ -электронами. Поэтому поляризуемость π -связи значительно выше, чем σ -связи.

sp^2 -Гибридизация (плоскостно-тригональная). Одна s - и две p -орбитали атома углерода смешиваются, и образуются *три* равноценные sp^2 -гибридные орбитали, расположенные в одной плоскости под углом 120° . Они могут образовывать три σ -связи. Третья p -орбиталь остается негибридизованной и ориентируется перпендикулярно плоскости расположения гибридных орбиталей. Эта орбиталь участвует в образовании π -связи (рис. 14).

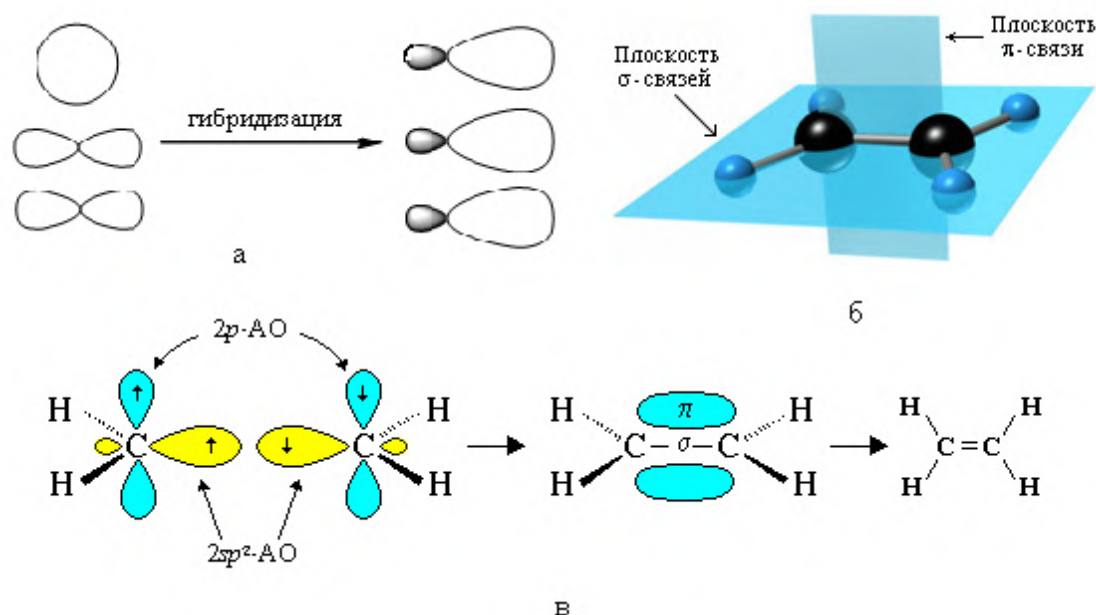


Рис. 14. Орбитальная модель атома в sp^2 -гибридизованном состоянии:
 а – процесс sp^2 -гибридизации, б – плоскости σ - и π -связей,
 в – образование двойной связи на примере этилена

sp^2 -Гибридизованное состояние свойственно атому, если сумма числа связанных с ним атомов и числа его неподеленных электронных пар равна 3. Углерод в этом случае находится во *втором валентном состоянии*. Атомы углерода в sp^2 -гибридном состоянии образуют такие аллотропные формы,

как графит, фуллерены, кроме того все углеводороды ряда алкенов. sp^2 -Гибридизация характерна для атомов C, N, O и других с двойной связью.

sp -Гибридизация (линейная). Одна s - и одна p -орбиталь смешиваются, образуя две равноценные sp -орбитали, расположенные под углом 180° , т. е. на одной оси (рис. 15). Гибридные sp -орбитали участвуют в образовании двух π -связей. Две p -орбитали не гибридизованы и расположены во взаимно перпендикулярных плоскостях.

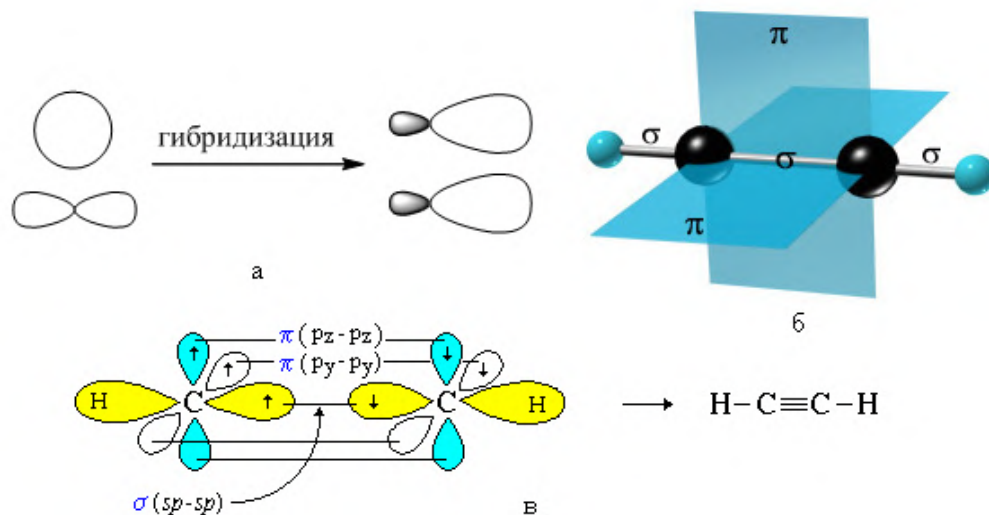


Рис. 15. Орбитальная модель атома в sp -гибризованном состоянии:
а – процесс sp -гибридации, б – плоскости σ - и π -связей,
в – образование двойной связи на примере ацетилена

sp -Гибризованное состояние свойственно атому, если сумма числа связанных с ним атомов и числа его неподеленных электронных пар равна 2. В этом случае углерод находится в *третьем валентном состоянии*. Углерод в sp -гибридном состоянии присутствует: в соединениях с тройной связью (алкины), в соединениях типа $R_2C=C=CR_2$.

2. Гибридизация орбиталей азота и кислорода в соединениях с водородом и углеродом

Азот и кислород так же, как и углерод, находятся во втором периоде периодической системы. Распределение электронов в атомах азота и кислорода по энергетическим уровням и подуровням может быть изображено следующей схемой (рис. 16).

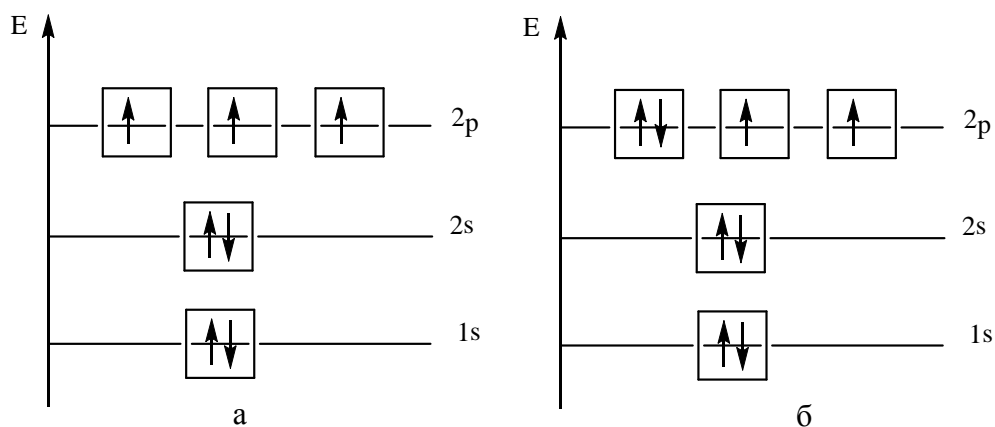


Рис. 16. Схема распределения электронов атомов азота и кислорода:
а – атом азота; б – атом кислорода

Согласно схеме на внешнем энергетическом уровне ($n = 2$) у атома азота находятся три неспаренных электрона: $1s^2 2s^2 2p^3$. Следовательно, атом азота может образовать только три ковалентные связи. У атома кислорода же на внешнем энергетическом уровне находятся два неспаренных электрона: $1s^2 2s^2 2p^4$. Поэтому атом кислорода может образовать только две ковалентные связи. В отличие от углерода, в атомах азота и кислорода нет свободных орбиталей, поэтому образование большего количества ковалентных связей они образовывать не могут, так как невозможно «распаривание» электронов.

Гибридизация атомов азота и кислорода. Атомы азота и кислорода склонны к sp^3 -гибридизации. В качестве примера рассмотрим молекулы NH_3 и H_2O . Как мы уже знаем, в молекуле метана все четыре общие электронные пары образовались за счет спаривания непарных электронов атома углерода с четырьмя электронами четырех атомов водорода – в ней нет неподеленных электронных пар. А в молекулах аммиака NH_3 и воды H_2O , на внешнем электронном слое атомов азота и кислорода они имеются (у азота – одна электронная пара, у кислорода – две).

Эти неподеленные электронные пары отталкивают общие электронные пары, и поэтому в молекулах аммиака и воды связи стремятся также принять тетраэдрическую направленность, но только в одной (NH_3) или двух (H_2O) вершинах этих тетраэдров будут располагаться неподеленные электронные пары (рис. 17).

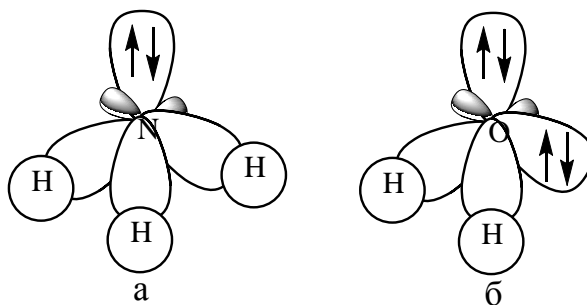


Рис. 17. Формы молекул аммиака (а) и воды (б)

Неподеленные электронные пары сильнее отталкивают от себя общие электронные пары σ -связей, чем эти пары отталкивают друг друга. Этим объясняется уменьшение углов связей по сравнению с тетраэдрическими углами атома углерода ($109^\circ 28'$): валентный угол в молекуле аммиака составляет $107^\circ 30'$, а в молекуле воды – $104^\circ 27'$.

Атомы азота и кислорода находятся в sp^3 -гибризованном состоянии во многих органических соединениях: аминах, амидах, спиртах, простых эфирах.

Аналогично атому углерода атомы азота и кислорода способны вступать в процесс sp^2 -гибридизации с той лишь разницей, что у данных атомов имеются орбитали с неспаренными электронами (рис. 18 а, б). Этот вид гибридизации характерен для соединений с двойной связью $C=O$, $C=N$.

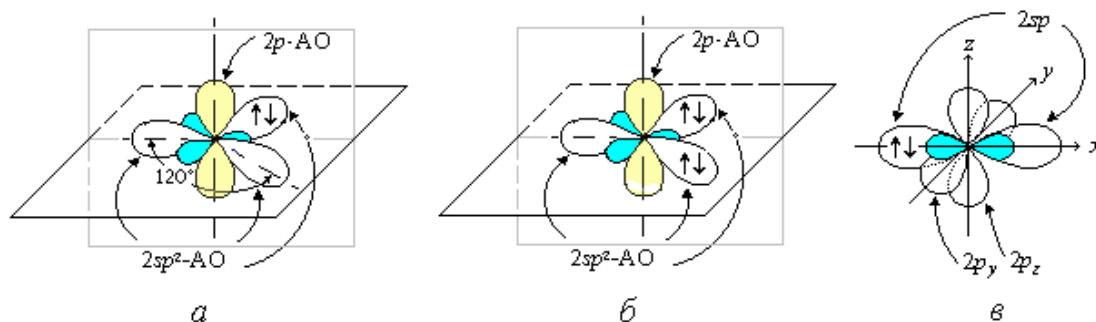


Рис. 18. sp^2 - и sp -гибридизация атомов азота и кислорода:
а – sp^2 -атом азота, а – sp^2 -атом кислорода, в – sp -атом азота

В отличие от кислорода, атом азота склонен к sp -гибридизации (рис. 18 в). Этот вид гибридизации свойственен молекуле азота и молекулам нитрилов (производных карбоновых кислот).

Вопросы и упражнения

1. Чем отличается электронная конфигурация атома углерода в основном и в возбужденном состояниях?
2. Приведите примеры соединений с различными типами гибридизации электронных орбиталей атомов.
3. С точки зрения электронной и молекулярно-орбитальной теорий образования химической связи изобразите и объясните строение этана, пропена, бутена-2. Укажите и объясните гибридизацию атомов углерода, типы и основные характеристики связей.
4. Какой тип гибридизации атома азота в следующих соединениях: CH_3-NH_2 , $C_2H_5-NH-CH_3$, CH_3-CN , $C_2H_5-C=NH$, $C_3H_7-N=O$, N_2 ? Изобразите эти молекулы с точки зрения молекулярно-орбитальной теории образования химической связи.
5. Какой тип гибридизации атома кислорода в следующих соединениях: H_2O , C_2H_5-OH , CH_3-COOH , $C_2H_5-CO-C_2H_5$, H_2CO_3 , O_2 ? Изобразите эти молекулы с точки зрения молекулярно-орбитальной теории образования химической связи.

6. Изобразить и объяснить с точки зрения молекулярно-орбитальной теории образования химической связи строение: а) пропана; б) пропена; в) бутена-1; г) пропины; д) бутадиена-1,3; е) бутина-1; ж) бутина-2; з) этанола; и) этиламина; к) хлорэтана; л) этанала.

7. Какой тип гибридизации свойственен атомам галогенов? Изобразите строение молекул хлорметана и бромэтана с точки зрения молекулярно-орбитальной теории образования химической связи.

8. Каковы отличительные свойства σ - и π -связей?

Проверь себя

1–6. Укажите число σ -связей, π -связей центрального атома, тип гибридизации и структуру (пространственную конфигурацию молекулы), согласно методу валентных связей.

1. В молекуле CH_4 :

- а) 2 σ -связи, 2 π -связи, sp -гибридизация, линейная,
- б) 4 σ -связи, π -связей нет, sp^3 -гибридизация, тетраэдр,
- в) 3 σ -связи, 1 π -связь, sp^2 -гибридизация, плоский треугольник,
- г) σ -связей нет, 4 π -связи, нет гибридизации, тетраэдр.

2. В молекуле C_2H_4 :

- а) 5 σ -связи, 1 π -связь, sp^2 -гибридизация, плоский треугольник,
- б) 2 σ -связей, 2 π -связи, sp -гибридизация, линейная,
- в) 4 σ -связи, π -связей нет, sp^3 -гибридизация, тетраэдр,
- г) σ -связей нет, 4 π -связи, нет гибридизации, тетраэдр.

3. В молекуле C_2H_2 :

- а) 2 σ -связи, 2 π -связи, sp -гибридизация, линейная,
- б) 4 σ -связи, π -связей нет, sp^3 -гибридизация, тетраэдр,
- в) 3 σ -связи, 1 π -связь, sp^2 -гибридизация, плоский треугольник,
- г) 1 σ -связь, 4 π -связи, нет гибридизации, плоский треугольник.

4. В молекуле H_2SO_4 :

- а) 6 σ -связей, π -связи нет, d^2sp^3 -гибридизация, октаэдр,
- б) 3 σ -связи, 3 π -связи, $d sp^2$ -гибридизация, плоский квадрат,
- в) 5 σ -связей, 1 π -связь, $d sp^3$ -гибридизация, тригональная бипирамида,
- г) 4 σ -связи, 2 π -связи, sp^3 -гибридизация, тетраэдр.

5. В молекуле H_2CO_3 :

- а) 2 σ -связи, 2 π -связи, sp -гибридизация, линейная,
- б) 4 σ -связи, π -связей нет, sp^3 -гибридизация, тетраэдр,
- в) 3 σ -связи, 1 π -связь, sp^2 -гибридизация, плоский треугольник,
- г) 1 σ -связь, 3 π -связи, нет гибридизации, плоский треугольник.

6. В молекуле HCN :

- а) 2 σ -связи, 2 π -связи, sp -гибридизация, линейная,
- б) 4 σ -связи, π -связей нет, sp^3 -гибридизация, тетраэдр,
- в) 3 σ -связи, 1 π -связь, sp^2 -гибридизация, плоский треугольник,
- г) 1 σ -связь, 3 π -связи, нет гибридизации, плоский треугольник.

Тема 4. Распределение электронной плотности в молекуле. Электронные эффекты. Понятие о резонансе

1. Внутримолекулярные электронные взаимодействия.
2. Резонанс.

1. Внутримолекулярные электронные взаимодействия

Химические реакции представляют собой процессы, в которых происходит перераспределение электронов. Направление (образование определенных продуктов) и механизм реакции в существенной степени зависят от распределения электронов во вступающих во взаимодействие молекулах. Обычно электронная плотность в молекулах распределена неравномерно, что связано с целым рядом факторов.

Прежде всего, распределение электронов находится в зависимости от природы связанных атомов и взаимного влияния их друг на друга. В молекулах, однако, осуществляется и взаимное влияние не связанных друг с другом атомов, которое может реализовываться двумя принципиально различными путями. В связи с этим различают два механизма электронных смещений в молекуле: индуктивное влияние, или индуктивный эффект; мезомерный эффект.

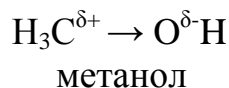
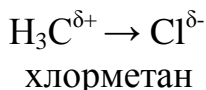
Индуктивный эффект. Смещение электронного облака в полярной ковалентной связи ведет к возникновению диполя. Такое смещение не локализовано в этой связи. Соответствующие смещения электронной плотности наблюдаются и в соседних связях. Смещение электронного облака вдоль линии σ -связи за счет различия в значениях электроотрицательности атомов получило название *индуктивный эффект*.

Индуктивный эффект имеет природу электростатического эффекта; он передается по линии связи и ведет к появлению дробных зарядов, обозначаемых $\delta+$ и $\delta-$. Степень смещения электронной плотности зависит от разности величин электроотрицательности соответствующих атомов.

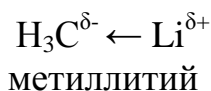
Знак индуктивного эффекта обычно определяется относительно атома (или группы атомов), принятого за эталон. В качественных оценках его часто определяют относительно атомов водорода, а при количественном рассмотрении за стандарт принята группа $-\text{CH}_3$. Индуктивный эффект изображают

прямой стрелкой вдоль σ -связи, которая указывает направление смещения электронной плотности.

Заместители, притягивающие электроны к себе, проявляют *-I-эффект*; их называют *электроноакцепторными*. Например, заместители $-F$, $-Cl$, $-Br$, $-NH_2$, $-OH$, а также группы $-COOH$, $-CONH_2$, $-COOR$, $-CN$, $-NO_2$ показывают *-I-эффект* относительно CH_3 -группы:



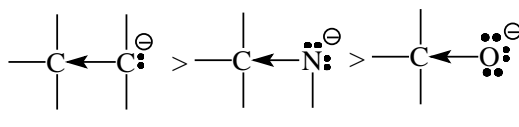
Заместители, отталкивающие электроны от себя, проявляют *+I-эффект*; их называют *электронодонорными*. *+I-Эффект* относительно группы $-CH_3$ показывают, в частности, атомы металлов, а также разветвленные алкильные группы:



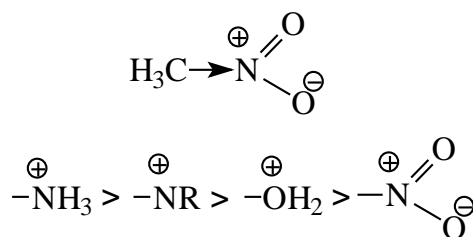
Заместители различаются по силе индуктивного эффекта. Например, будучи присоединены к sp^3 -гибридизованному атому углерода, заместители по силе индуктивного эффекта располагаются в следующий ряд относительно метильной группы:



Отметим также, что атомы с целым отрицательным зарядом проявляют сильно выраженный *+I-эффект*:



а атомы с целым положительным зарядом – сильно выраженный *-I-эффект*:



Индуктивный эффект передается по цепи σ -связей с затуханием и наиболее сильное влияние оказывает на α -углеродный атом.



Эффекты сопряжения. Соединения, в которых имеется чередование простых и двойных (тройных) связей или атомов с неподеленными атомами парами электронов, называют сопряженными системами.



Смещение π -электронов (электронов, находящихся на π -орбиталях) изображают изогнутыми стрелками.

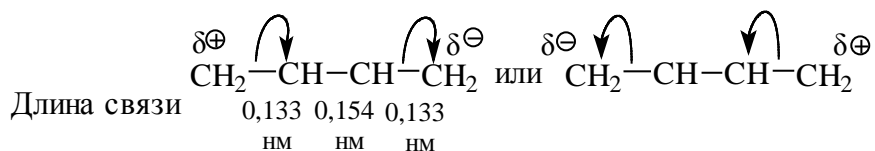


Способность электронов кратных связей к смещению особенно ярко выражена в соединениях, в которых кратные связи разделены простой связью. В таких соединениях возможно боковое перекрывание соседних π - и p -орбиталей. Соответствующие эффекты называют *эффектами сопряжения* (мезомерными эффектами), а связи — сопряженными. Различают два вида сопряжений:

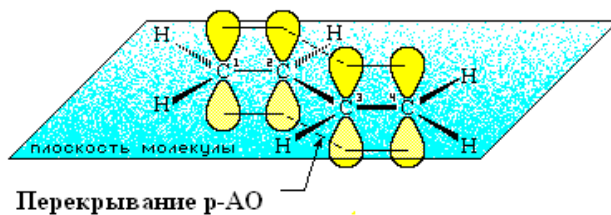


Эффекты π - π сопряжения соседних π -связей показаны ниже на примере для бутадиена-1,3 и бензола.

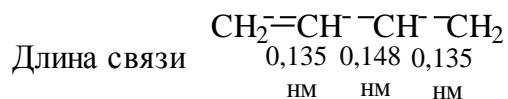
Гипотетическая структура молекулы бутадиена-1,3:



Сопряженная π -система бутадиена-1,3:



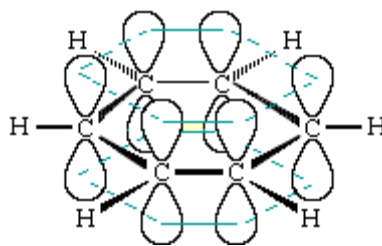
Реальная структура молекулы бутадиена-1,3:



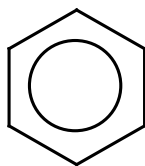
Гипотетическая структура молекулы **бензола**:



Сопряженная π -система **бензола**:

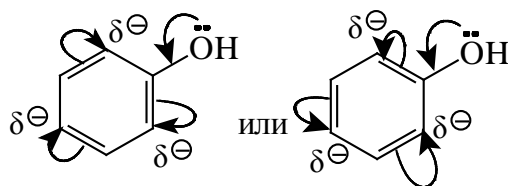


Реальная структура молекулы **бензола**:

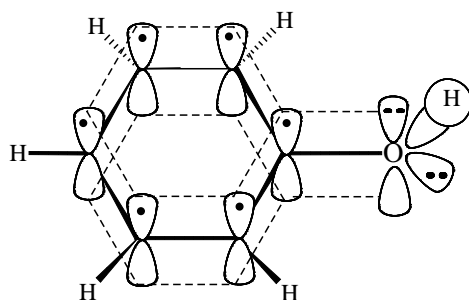


Эффекты сопряжения характерны и для соединений, в которых сопряженными являются кратные связи и гетероатомы, имеющие неподеленную электронную пару (НЭП) – π - n сопряжение.

Эффект π - n сопряжения соседних π -связей и НЭП гетероатома показан на примере фенола:

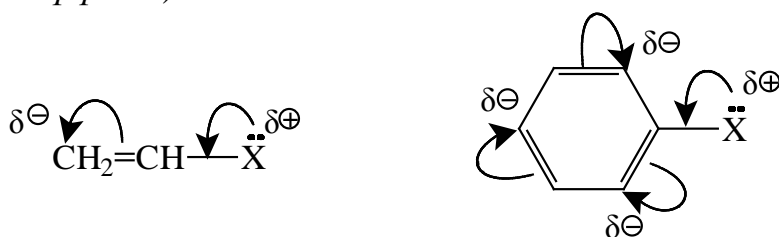


Сопряженная π - n -система фенола:



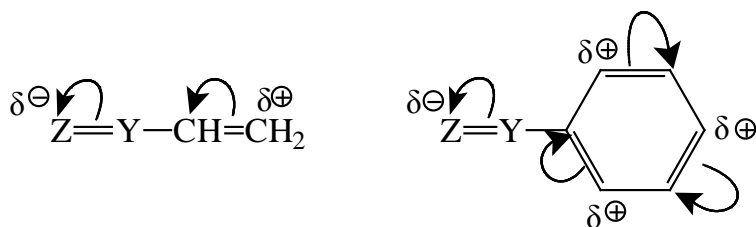
В эффектах сопряжения заместители, присоединенные к углеводородному фрагменту, могут проявлять как электронодонорное, так и электроноакцепторное влияние.

Заместители, способные к полной или частичной передаче пары электронов в сопряженную систему, обладают *положительным эффектом сопряжения (+M-эффект)*.



+M-эффект заместителя X

Заместители, поляризующие сопряженную систему в противоположном направлении, характеризуются *отрицательным эффектом сопряжения (-M-эффект)*.



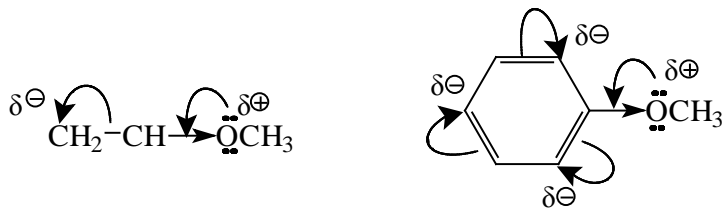
-M-эффект заместителя Z=Y

Конечно, заместители, способные к эффекту сопряжения, одновременно проявляют в соответствующих соединениях и индуктивный эффект. При этом *M*- и *I*-эффекты могут иметь как одинаковое, так и противоположное направление.

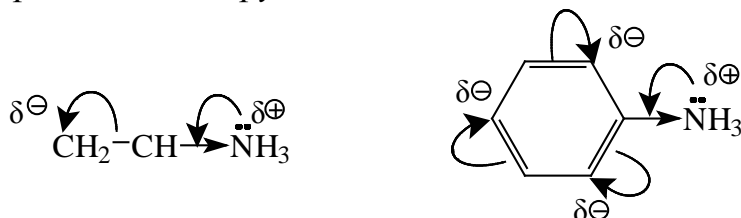
-M- и -I- эффекты формильной группы и цианогруппы:



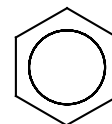
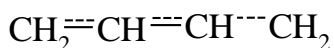
+M- и -I- эффекты метоксигруппы:



+M- и -I- эффекты аминогруппы:



Комбинацию соответствующих прямых и изогнутых стрелок, понимаемую как *делокализация* («размазывание») *электронной плотности* по нескольким атомам молекулы, иногда заменяют штриховым изображением.



И эти формулы, и показанные выше формулы с набором прямых и изогнутых стрелок изображают делокализованное состояние электронов в молекуле.

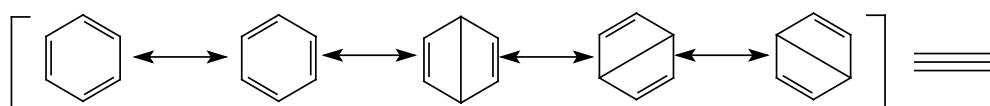
Вследствие эффекта сопряжения кратных связей, а также НЭП гетероатомов оказываются распределенными между более чем двумя атомами. Ковалентные связи в соответствующих соединениях называют *делокализованными*.

2. Резонанс

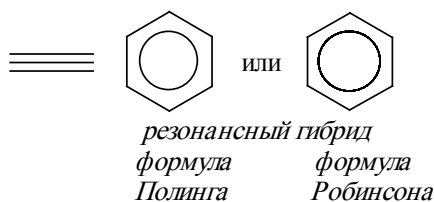
Еще один способ обозначения делокализации сопряженных двойных связей и НЭП в органических молекулах дает **теория резонанса**. В рамках этого метода реальное распределение электронов сопряженных связей и НЭП изображают с помощью **резонансных структур**.

Характерным примером является применение резонансных структур для обозначения делокализации π-электронов в молекуле незамещенного бензола – ароматического соединения. Ниже показаны пять резонансных структур (взяты в квадратные скобки).

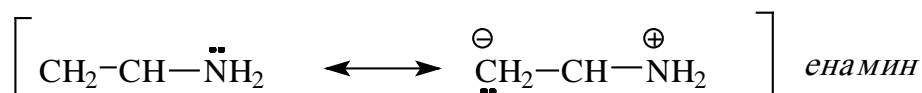
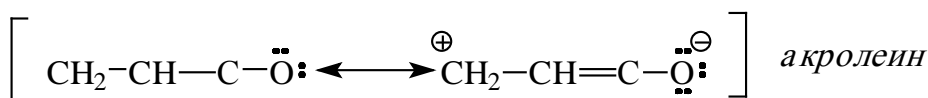
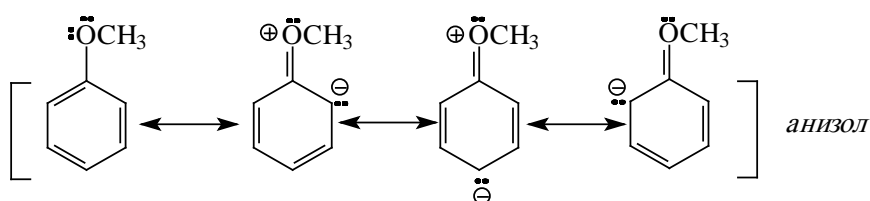
Реальную молекулу бензола обычно рассматривают как резонансный гибрид, в котором распределение электронной плотности является промежуточным между распределением электронной плотности в резонансных структурах. Как пример изображения резонансного гибрида ниже показаны две формулы бензола: Полинга и Робинсона.



резонансные структуры



При помощи резонансных структур представляют делокализацию электронной плотности и в молекулах с гетероатомами, имеющими НЭП.



При написании резонансных структур следует соблюдать ряд правил:

- 1) атомы молекулы не меняют своего положения; изменяется лишь положение НЭП и π -электронов кратных связей;
- 2) каждая резонансная структура, приписываемая данному соединению, должна иметь одну и ту же сумму π -электронов (π -связей и НЭП гетероатомов);
- 3) между резонансными структурами ставят резонансную стрелку (\longleftrightarrow);
- 4) в резонансных структурах не принято обозначение электронных эффектов при помощи прямых и изогнутых стрелок;
- 5) набор резонансных структур молекулы, иона или радикала следует заключать в квадратные скобки.

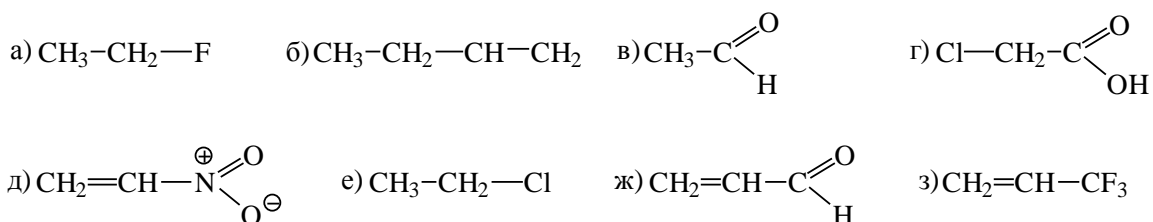
В оценках эффективности резонансной стабилизации молекул и частиц, а также при сравнении относительных энергий различных резонансных структур необходимо иметь в виду следующее:

- энергия реальной молекулы меньше, чем энергия любой из резонансных структур;
- чем больше резонансных структур можно написать для данной молекулы или частицы, тем она стабильнее;
- при прочих, структуры, в которых все атомы имеют октет электронов, более стабильны;

– максимальную стабильность имеют частицы, для которых резонансные структуры являются эквивалентными, то есть имеют одинаковую энергию.

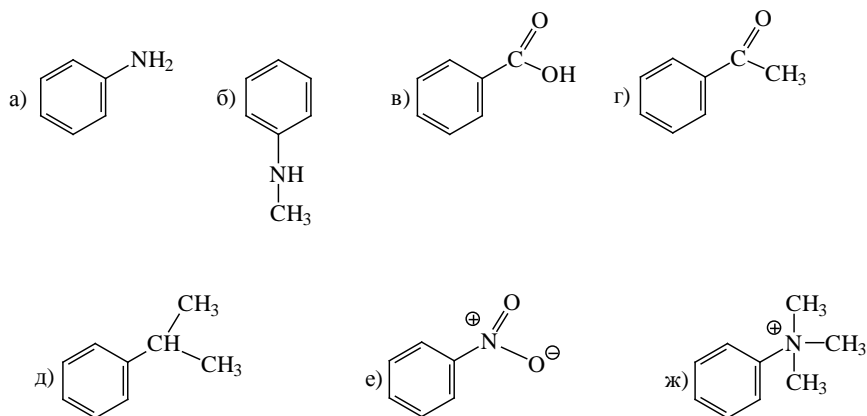
Вопросы и упражнения

1. Дайте определение понятию «индуктивный эффект».
2. Что такое сопряженные системы?
3. Какие виды сопряженных систем вам известны?
4. Дайте определение понятию «мезомерный эффект».
5. Какие функциональные группы относят к электронодонорным, а какие к электроноакцепторным заместителям?
6. Условными символами покажите направление индуктивного и мезомерного эффектов в следующих соединениях:



Какие функциональные группы являются электронодонорными, а какие электроноакцепторными?

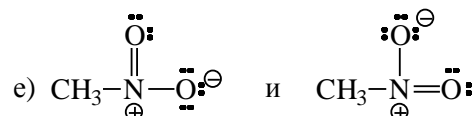
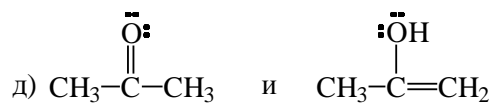
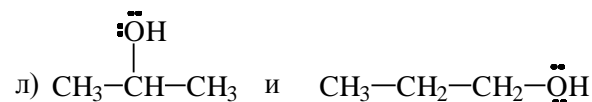
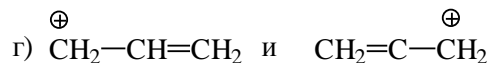
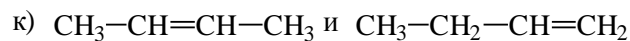
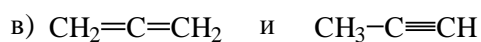
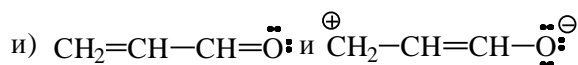
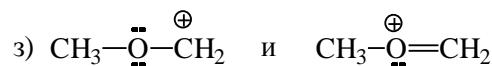
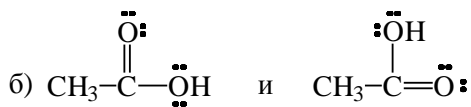
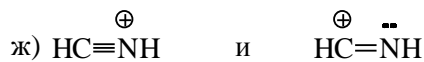
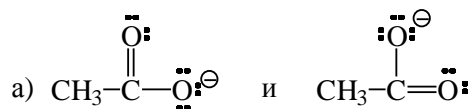
7. Условными символами покажите направление индуктивного и мезомерного эффектов в следующих соединениях:



Какие функциональные группы являются электронодонорными, а какие электроноакцепторными?

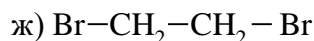
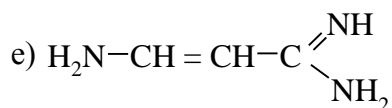
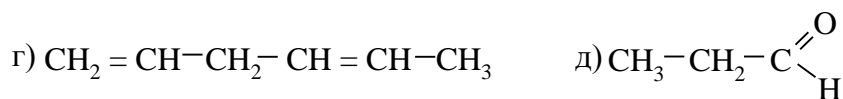
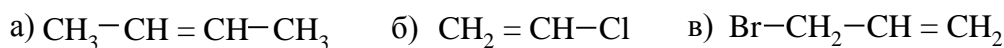
8. В соединениях д), е), ж), показанных в упражнении 6, изобразите распределение электронной плотности набором резонансных структур и мезомерной формулой.

9. Какие из следующих пар структур являются резонансными?



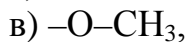
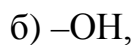
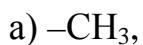
10. Для каждой пары указанных выше резонансных структур определите, какая структура стабильнее.

11. В каких случаях имеет место сопряжение? Укажите тип сопряжения.



Проверь себя

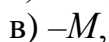
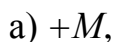
1. Какая из представленных групп обладает большим электронодонорным влиянием?



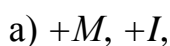
2. Какая из представленных групп обладает большим электроноакцепторным влиянием?



3. Каким эффектом обладает атом кислорода в этаноле?



4. Каким эффектом обладает атом галогена в $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{Cl}$?



в) $-M, -I$,

г) $-M, +I$.

5. Какие из следующих пар структур являются резонансными?

а) $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$ и $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$,

б) $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$ и $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$,

в) $\text{CH}_3-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ и $\text{CH}_3-\text{O}-\text{C}\equiv\text{N}$,

г) $\begin{array}{c} \text{O} \\ \text{+} \\ \text{N} \\ \text{O}^- \end{array}$ и $\begin{array}{c} \text{O}^- \\ \text{+} \\ \text{N} \\ \text{O} \end{array}$.

Тема 5. Кислотность и основность в органической химии

1. Теория кислот и оснований Бренстеда.
2. Факторы, влияющие на силу кислот и оснований.
3. Теория кислот и оснований Льюиса.

Термины *кислота* и *основание* впервые появились в XVII веке. С тех пор содержание этих слов многократно дополнялось и пересматривалось. После появления теории электролитической диссоциации Аррениуса (1887) сформировалась ионная теория кислот и оснований, согласно которой кислота – это вещество, при диссоциации которого в водных растворах образуются катионы водорода, а основания – вещества, диссоциирующие с образованием гидроксид-ионов. В дальнейшем появились теории, применимые к неводным растворителям и к органическим веществам. В 1923 году были предложены две теории: протонная теория Бренстеда – Лоури и электронная теория Льюиса. Эти теории в настоящее время являются доминирующими, не противостоят друг другу и применяются для разных целей.

1. Теория кислот и оснований Бренстеда

По теории Бренстеда (протолитической теории) кислотность и основность соединений связывается с переносом протона H^+ :



Кислота и основание образуют *сопряженную кислотно-основную пару*, в которой чем сильнее кислота, тем слабее сопряженное ей основание, и наоборот, чем сильнее основание, тем слабее сопряженная ему кислота. Например, хлороводородная кислота HCl сильнее, чем уксусная кислота CH_3COOH , и соответственно ацетат-ион CH_3COO^- будет более сильным основанием, чем хлорид-ион Cl^- .

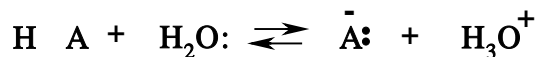
Кислоты Бренстеда (протонные кислоты) – нейтральные молекулы или ионы, способные отдавать протон (доноры протонов). Основания Бренстеда – нейтральные молекулы или ионы, способные присоединять протон (акцепторы протонов). Кислотность и основность являются не абсолютными, а относительными свойствами соединений: кислотные свойства обнаруживаются лишь в присутствии основания; основные свойства – только в присутствии кислоты. В качестве растворителя при изучении кислотно-основных равновесий обычно используется вода. По отношению к воде как к кислоте или как к основанию определяют кислотно-основные свойства соединений.

Таким образом, согласно этой теории кислотность и основность связаны с переносом протона. Для взаимодействия с протоном основание должно иметь пару электронов (НЭП или электроны π -связи). Протон от кислоты переходит к основанию, при этом оставшаяся частица сохраняет электронную пару, которая ранее образовывала связь с протоном. Эта частица теоретически также может присоединить протон, то есть является основанием (сопряженное основание). Всем кислотам соответствуют сопряженные основания, а всем основаниям соответствуют сопряженные кислоты.



HCl и Cl^- ; H_2O и H_3O^+ – сопряженные пары.

Кислоты Бренстеда. Сила кислот Бренстеда зависит от растворителя. Это связано с тем, что молекулы растворителя сами являются кислотами или основаниями Бренстеда. При растворении кислоты $\text{H}-\text{A}$ в воде происходит ионизация этих веществ:



Константа такого равновесия выражается уравнением:

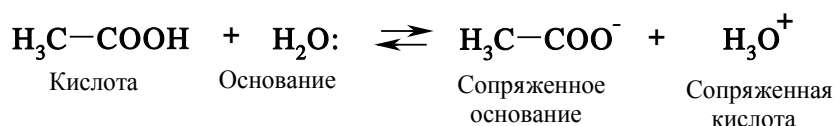
$$K = \frac{[\text{:}\ddot{\text{A}}\text{:}] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}-\text{A}] [\text{H}_2\text{O}]}$$

Концентрация воды является величиной постоянной, так как вода присутствует в избытке. Произведение $K[\text{H}_2\text{O}]$ называется константой кислотности (K_a), которая определяется по уравнению:

$$K_a = K[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{:}\ddot{\text{A}}\text{:}] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}-\text{A}]}$$

Чем больше величина K_a , тем сильнее кислота.

Для уксусной кислоты эти уравнения примут следующий вид:



Используя значение константы равновесия этой реакции и учитывая, что концентрация воды практически постоянна, можно определить произведение $K[\text{H}_2\text{O}]$ или K_a , где a – начальная буква от англ. *acid* – кислота.

$$K_a = K[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{H}_3\text{C}-\text{COO}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{C}-\text{COOH}]} = 1,79 \cdot 10^{-5}$$

Таким образом, для уксусной кислоты K_a равна $1,75 \cdot 10^{-5}$. Такие малые величины неудобны в практической работе, поэтому используют отрицательный логарифм $-\lg K_a = pK_a$. Например, для уксусной кислоты

$$pK_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = -\lg 1,79 \cdot 10^{-5} = 4,75.$$

Очевидно, что чем меньше значение pK_a , тем сильнее кислота.

В зависимости от природы элемента, с которым связан протон, кислоты Бренстеда делятся на ОН-кислоты (карбоновые кислоты, фенолы, спирты), SH-кислоты (тиолы), NH-кислоты (амины, амиды, имиды), СН-кислоты (углеводороды и их производные). Элемент и связанный с ним потенциально способный к отщеплению атом водорода называют *кислотным центром*. Большинство органических соединений, за исключением карбоновых кислот, проявляют чрезвычайно низкую кислотность ($pK_a > 15$), которую обычно нельзя обнаружить с помощью индикаторов. Что касается природных органических соединений, то в них наиболее часто носителями кислотных свойств являются карбоксильная группа $-\text{COOH}$ со слабыми кислотными свойствами и еще менее кислая протонированная аминогруппа $-\text{NH}_3^+$.

2. Факторы, влияющие на силу кислот оснований

Для прогнозирования кислотности используют качественный подход, основанный на оценке стабильности сопряженных оснований (анионов):

(!) *Чем стабильнее анион, тем сильнее сопряженная кислота.*

Стабильность аниона определяется степенью делокализации отрицательного заряда. В общем случае она зависит от следующих основных факторов:

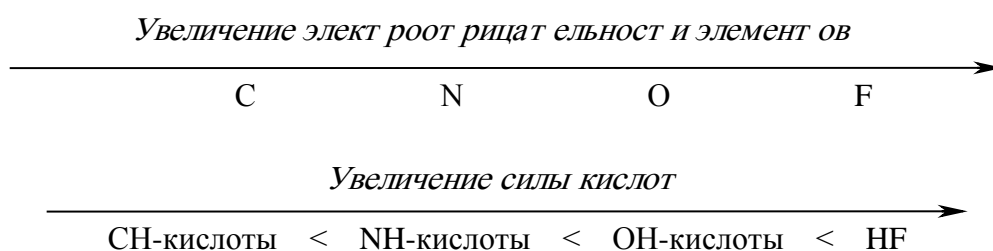
- природы атома в кислотном центре;
- возможности стабилизации аниона за счет сопряжения;
- характера связанного с кислотным центром органического радикала;
- влияния растворителя.

Эти факторы могут действовать в одинаковом или противоположном направлениях, и в каждом случае их нужно рассматривать в совокупности.

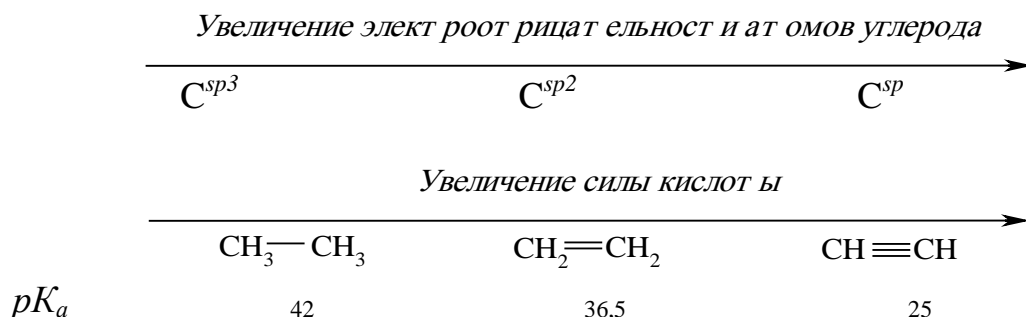
Однако зачастую бывает весьма затруднительно выбрать из их числа преобладающие в конкретной ситуации. Поэтому прогнозирование кислотных свойств соединений носит предположительный характер.

Природа атома в кислотном центре. Для делокализации отрицательного заряда наибольшее значение имеет электроотрицательность атома в кислотном центре.

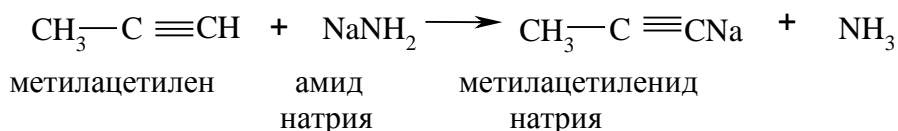
В периодах периодической системы слева направо с увеличением порядкового номера растет электроотрицательность элементов, то есть способность удерживать отрицательный заряд. В соответствии с этим фтороводородная кислота сильнее карбоновых кислот, а ОН-кислоты значительно сильнее NH-кислот с одинаковыми радикалами у кислотного центра. В свою очередь NH-кислоты значительно сильнее СН-кислот, которые являются наиболее слабыми из всех кислот Бренстеда.



Поскольку на электроотрицательность атома влияет состояние его гибридизации, то среди СН-кислот при переходе от алканов к алкенам и далее к алкинам кислотность возрастает.



Так, этан и этилен не реагируют ни со щелочными металлами, ни с их гидроксидами. Ацетилен и его монозамещенные производные уже обладают некоторой кислотностью, которая проявляется при действии на них, например, металлическим натрием или амидом натрия.



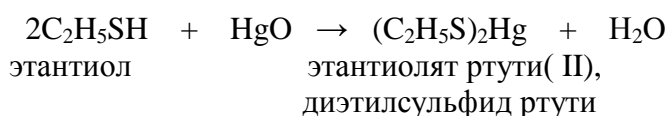
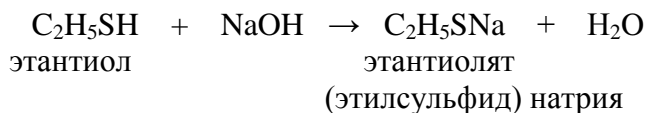
Для неметаллов способность к диссоциации связи элемент – водород (то есть кислотность) повышается в группах периодической системы сверху вниз, хотя электроотрицательность элемента, как правило, уменьшается. Такое повышение кислотности обычно объясняют возрастанием стабильности аниона за счет увеличения размера соответствующего атома, что в результате обеспечивает делокализацию заряда в большем объеме.

С этим связывают наибольшую кислотность иодоводородной кислоты HI в ряду галогеноводородных кислот, а также более высокую кислотность сероводорода и тиолов RSH по сравнению с водой и спиртами ROH.

Увеличение стабильности аниона и силы сопряженной кислоты

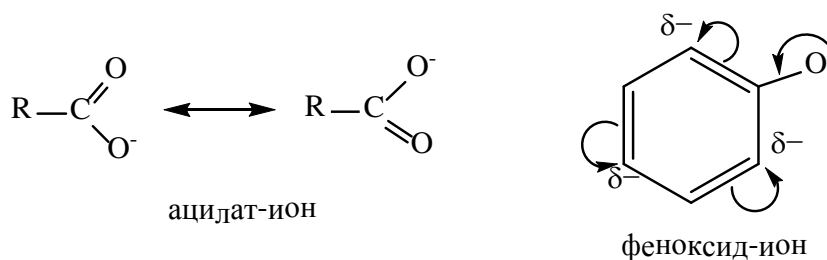


Поэтому в отличие от спиртов тиолы образуют соли (тиоляты) с водными растворами щелочей, а также оксидами, гидроксидами и солями тяжелых металлов.



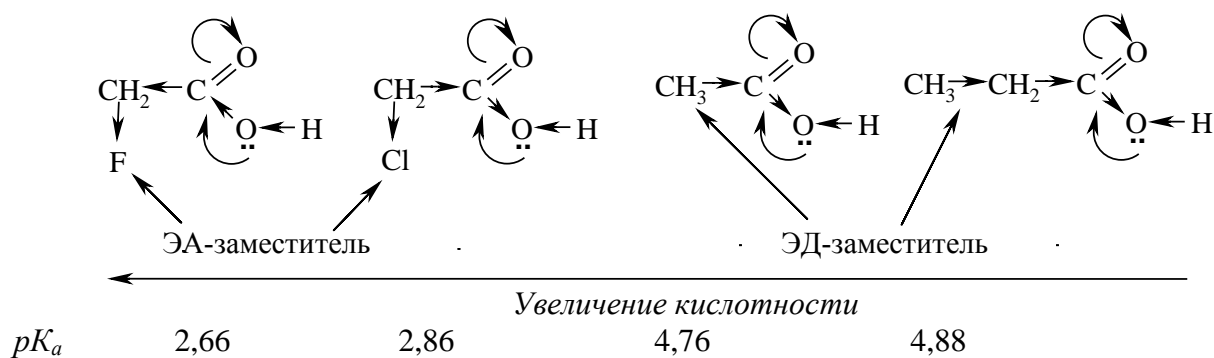
Стабилизация аниона за счет сопряжения. Характерным примером действия этого фактора в группе OH-кислот является повышение кислотности карбоновых кислот RCOOH по сравнению со спиртами ROH. Это объясняется образованием при диссоциации карбоновых кислот ацилат-ионов RCOO⁻ – одних из самых стабильных органических анионов.

В ацилат-ионе отрицательный заряд за счет p, π-сопряжения распределен поровну между двумя атомами кислорода и поэтому менее концентрирован, чем в алкоксид-ионе RO⁻. В свою очередь фенолы по кислотности значительно превосходят алифатические спирты вследствие того, что у сопряженного основания фенола, феноксид-иона C₆H₅O⁻, отрицательный заряд делокализован при участии атомов углерода бензольного кольца.



Влияние органического радикала, связанного с кислотным центром. При одинаковой природе атома в кислотном центре большое влияние на кислотность оказывает строение связанного с ним радикала.

1. Независимо от механизма передачи электронного влияния заместителя в радикале (индуктивного или мезомерного), электроноакцепторные заместители способствуют делокализации отрицательного заряда, стабилизируют анионы и тем самым увеличивают кислотность. Электронодонорные заместители, напротив, ее понижают.



Последовательное введение в молекулу уксусной кислоты электроноакцепторных атомов хлора, проявляющих $-I$ -эффект, также резко повышает кислотность.

Увеличение кислотности

	CH_3COOH	ClCH_2COOH	Cl_2CHCOOH	Cl_3CCOOH
	уксусная кислота	моноклороуксусная кислота	дихлороуксусная кислота	трихлороуксусная кислота
pK_a	4,76	2,86	1,29	0,65

Электроноакцепторные заместители приводят к заметному увеличению кислотности даже CH -кислот: введение трех атомов хлора в молекулу метана (pK_a 48) вызывает изменение pK_a почти на 32 единицы – у хлороформа CHCl_3 pK_a 15,7.

2. При перемещении галогена из α -положения в β -положение по отношению к карбоксильной группе и далее кислотность падает, что связано с постепенным затуханием индуктивного эффекта галогена по мере его удаления от кислотного центра.

Уменьшение кислотности →

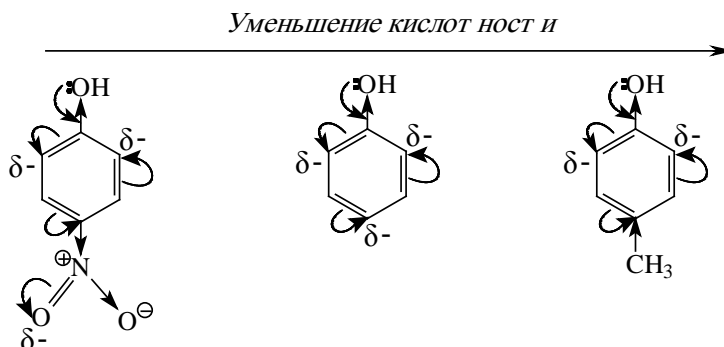
$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCOOH} \end{array}$ <p>α-хлоромасляная кислота</p> <p>pK_a 2,84</p>	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{COOH} \end{array}$ <p>β-хлоромасляная кислота</p> <p>4,06</p>	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ <p>γ-хлоромасляная кислота</p> <p>4,52</p>	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ <p>масляная кислота</p> <p>4,80</p>
--	--	---	--

3. В алифатических кислотах при переходе от первого представителя к последующим гомологам происходит незначительное уменьшение кислотности.

	HCOOH	CH_3COOH	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$	$n = 2-7$
pK_a	3,8	4,8	4,7-4,9	

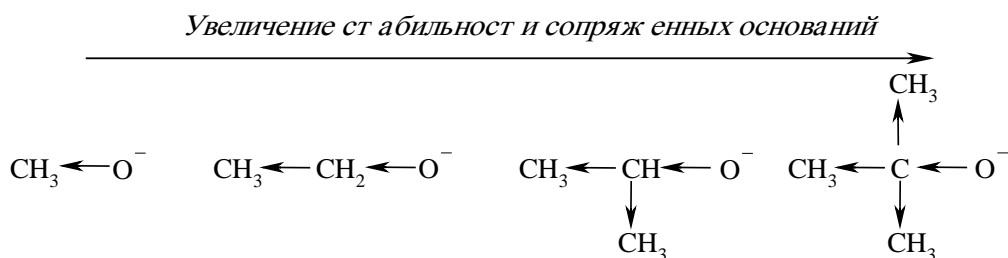
4. В ароматическом ряду (как и в алифатическом) электронодонорные заместители уменьшают кислотность фенолов и ароматических кислот, а электроноакцепторные – увеличивают. Наибольшее влияние оказывают заместители, находящиеся в *орто*- и *пара*-положениях ароматического кольца. Например, *n*-нитрофенол проявляет более сильные кислотные свойства по

сравнению с фенолом, в то время как последний незначительно кислее *n*-крезола.

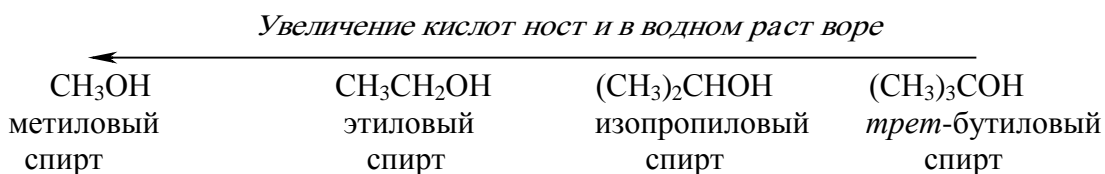


Влияние растворителя. Стабильность аниона существенно зависит от сольватации его в растворе: чем более сольватирован ион, тем он устойчивее. В общем случае сольватация тем больше, чем меньше размер иона и чем меньше делокализован в нем заряд. Как правило, сольватация иона означает образование водородных связей с окружающими молекулами растворителя. Поскольку растворителем в биологических условиях является вода, то далее будет рассматриваться только эффект гидратации.

Истинная («собственная») кислотность соединений может быть определена в газовой фазе, где исключено влияние растворителя. При этом порядок изменения собственной кислотности соединения и его кислотности в растворе может существенно различаться. Например, в ряду алифатических спиртов их собственная кислотность возрастает с увеличением длины и особенно разветвленности алкильного радикала. Это связано с увеличением стабильности соответствующих алкоксид-ионов (сопряженных оснований), в которых большей делокализации отрицательного заряда будет способствовать более длинный и более разветвленный углеводородный радикал (в данном случае несущий отрицательный заряд атом кислорода является электронодонорным по отношению к атому углерода, а алкильный радикал выступает в роли электроноакцепторной группы).



В водном растворе этот порядок меняется на обратный, что может быть связано с лучшей гидратацией небольших по размеру ионов, например метоксид-иона CH_3O^- , и плохой гидратацией большого по объему *трет*-бутоксид-иона $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^-$.

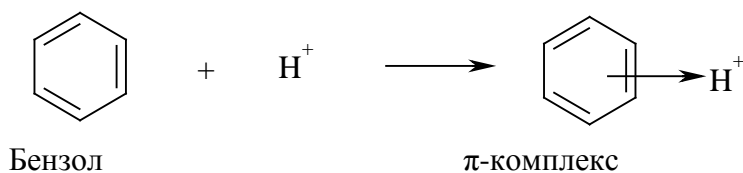


В газовой фазе спирты – более сильные кислоты, чем вода; в водном растворе – более слабые кислоты, чем вода (что хорошо известно по реакции гидролиза их солей – алкоголятов).

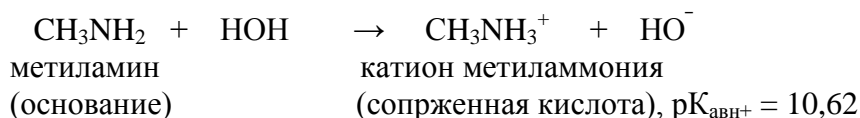
Основания Бренстеда. Для образования ковалентной связи с протоном основания Бренстеда должны предоставлять либо неподеленную пару электронов, либо электроны π -связи. В соответствии с этим основания Бренстеда делятся на n - и π -основания.

n -Основания могут быть нейтральными и или отрицательно заряженными. Как правило, анионы обладают более сильно выраженным основным характером, чем нейтральные вещества. Отсюда амид-ион NH^- , алкоксид-ион RO^- , алкилсульфид-ион RS^- , гидроксид-ион HO^- превосходят аммиак NH_3 , спирт ROH , тиол RSH , воду H_2O соответственно.

В π -основаниях, к которым относятся алкены, алкадиены, арены, центром основности, то есть местом присоединения протона являются электроны π -связи. Это очень слабые основания, так как протонируемые пары электронов несвободны. Например, частичное перекрывание свободной s -орбитали протона с делокализованной π -системой бензольного кольца приводит к образованию короткоживущей частицы, называемой π -комплексом (π -аддуктом).



Для количественной характеристики основности обычно используют величину pK_a , сопряженной основанию В (от англ. *base* – основание) кислоты ВН, обозначаемую как $\text{pK}_{\text{ВН}^+}$. Мерой основности метиламина служит величина pK_a его сопряженной кислоты – иона метиламмония.



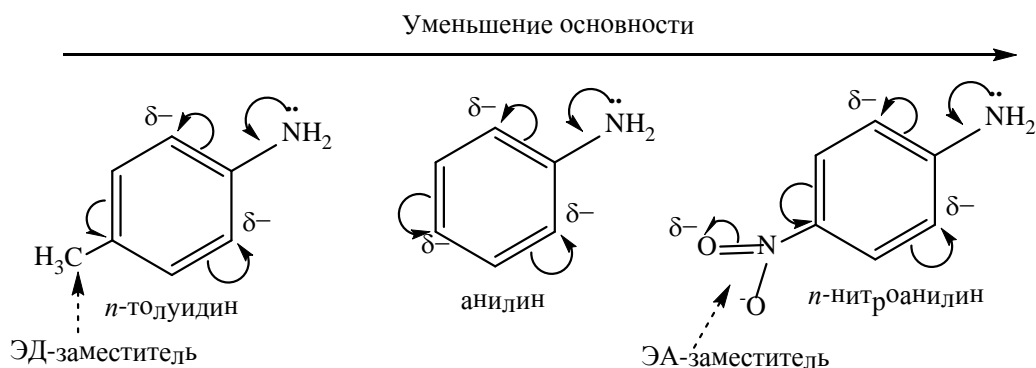
Чем больше $\text{pK}_{\text{авн}^+}$, тем сильнее основание.

Иногда для оценки основности используют величину pK_b , связанную с pK_a и $\text{pK}_a(\text{H}_2\text{O})$ соотношением

$$\text{pK}_a + \text{pK}_b = \text{pK}_a(\text{H}_2\text{O}) = 14.$$

Отсюда $\text{pK}_b = 14 - \text{pK}_a$. Тогда, если $\text{pK}_{\text{авн}^+}$ -катиона метиламмония равен 10,62, то величина pK_b метиламина составляет $14 - 10,62 = 3,38$.

Влияние природы атома в основном центре и связанных с ним заместителей на основность противоположно рассмотренному ранее их влиянию на кислотность. *Электронодонорные заместители увеличивают основность, электроноакцепторные – уменьшают.*

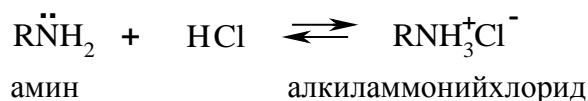


Относительная сила оснований с одинаковыми радикалами и элементами одного периода в центре основности зависит от электроотрицательности этих элементов.

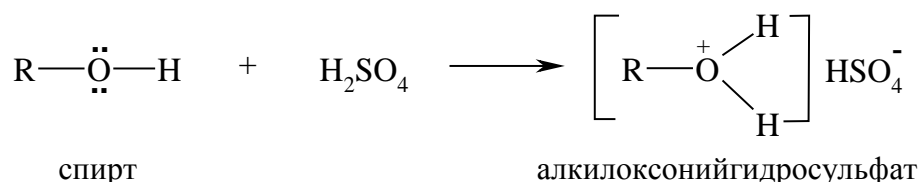
(!) Чем больше электроотрицательность атома, тем прочнее удерживается его неподеленная пара электронов и тем меньше основность соединения.

Так, спирты и простые эфиры менее основны, чем амины.

Алифатические амины, являясь наиболее сильными из органических оснований, растворяются в разбавленных кислотах с образованием солей замещенного аммония.



У спиртов и простых эфиров pK_{BH^+} лежит в диапазоне от -2 до -5 , то есть это чрезвычайно слабые основания, которые могут протонироваться только сильными кислотами.



Образующиеся соли легко гидролизуются избытком воды до исходных соединений.

Серосодержащие n -основания слабее кислородсодержащих.

Заместители влияют на основность не только благодаря своим электронным эффектам, но и оказывая влияние на процесс взаимодействия с растворителем. Особенно важную роль играет уменьшение пространственных препятствий для гидратации в сопряженных кислотах BH^+ . Эффект гидратации способствует делокализации положительного заряда и соответственно сказывается на понижении кислотности сопряженных кислот и увеличении силы оснований В.

Например, основность алифатических аминов, определенная в газовой фазе, возрастает по мере накопления у атома азота алкильных заместителей, что согласуется с усилением их стабилизирующего действия (за счет $+I$ -эффекта) по отношению к катиону сопряженной кислоты.



В водном растворе катионы небольшого размера, а именно аммония, метил аммония и диметил аммония, хорошо гидратируются, и для них сохраняется такая же последовательность силы основности, как в газовой фазе. Гидратация катиона триметиламмония из-за пространственных препятствий резко снижается. Это приводит к тому, что основность триметиламина становится более низкой, чем, например, у диметиламина (их pK_{BH^+} равны 9,8 и 10,7 соответственно).

Некоторые органические соединения обладают одновременно и кислотными и основными свойствами, то есть являются *амфотерными*. Это обуславливает возможность их межмолекулярной ассоциации за счет образования водородных связей. Амфотерные соединения могут существовать в виде внутренних солей, например α -аминокислоты и ароматические аminosульфоновые кислоты.

3. Теория кислот и оснований Льюиса

Дж. Льюисом (1923 год) была предложена более общая теория кислот и оснований, опирающаяся на строение внешних электронных оболочек атомов. По теории Льюиса кислотные и основные свойства соединений определяются их способностью принимать или отдавать пару электронов с образованием связи.

Кислотами Льюиса могут быть атом, молекула или катион, обладающие вакантной орбиталью и способные принимать пару электронов с образованием ковалентной связи. Представителями кислот Льюиса служат галогениды элементов второй и третьей групп периодической системы (BF_3 , AlCl_3 , FeCl_3 , FeBr_3 , ZnCl_2 и др.), катионы металлов, протон. Кислоты Льюиса в гетеролитических реакциях участвуют как электрофильные реагенты.

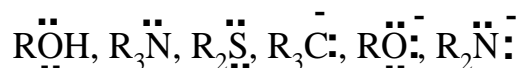
Кислота Льюиса – любая молекула или частица, способная принимать (акцептировать) электроны на вакантную орбиталь. Далее перечислены некоторые кислоты Льюиса:

незаряженные молекулы и частицы – BF_3 , AlCl_3 , FeCl_3 , FeBr_3 , ZnCl_2 ;
 положительно заряженные частицы – NO_2^+ , Br^+ , CH_3^+ , NO^+ , RCO^+ , H^+ .

Основания Льюиса (атом, молекула или анион) должны обладать по крайней мере одной парой валентных электронов, которую они способны предоставить партнеру для образования ковалентной связи. Все основания Льюиса представляют собой нуклеофильные реагенты. К основаниям Льюиса относятся амины RNH_2 , спирты ROH , простые эфиры ROR , тиолы RSH , тиоэфиры RSR , соединения, содержащие π -связи или систему сопряженных π -связей, особенно если их донорность усилена электронодонорными заместителями.

Основание Льюиса – любая частица, способная выступать донором пары электронов. В зависимости от природы донорной орбитали различают:

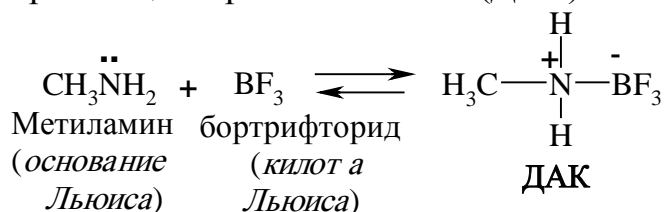
- 1) π -основания, в которых донорной орбиталью является π -орбиталь (алкены $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2$, бензол и его производные, другие арены);
- 2) n -основания, в которых донорной орбиталью является орбиталь, занимаемая неподеленной электронной парой (НЭП):



- 3) σ -основания, в которых донорной орбиталью является σ -орбиталь (алканы, циклоалканы).

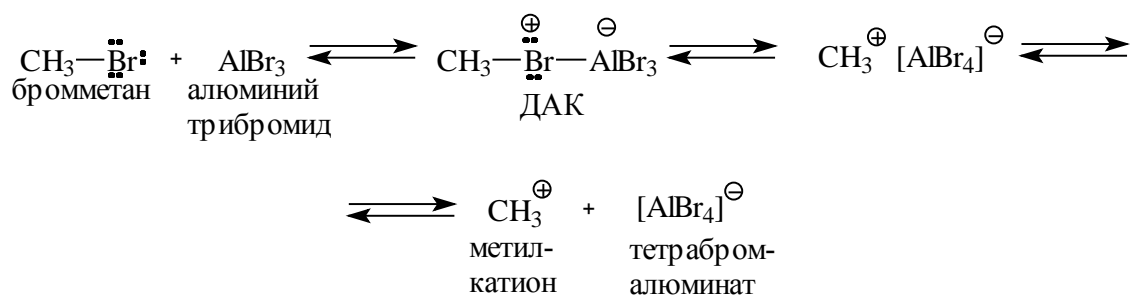
Нетрудно заметить, что основания Льюиса тождественны основаниям Бренстеда: те и другие – доноры пары электронов. Только основания Бренстеда предоставляют эту пару электронов для связи с протоном и поэтому являются частным случаем оснований Льюиса. Зато кислотность по Льюису имеет новый смысл. Теорией Бренстеда охватываются лишь протонные кислоты, тогда как кислоты Льюиса – это любые соединения со свободной орбиталью. Достоинством теории Льюиса является применимость ее к широкому кругу органических реакций. Например, приведенные ниже реакции можно рассматривать с точки зрения взаимодействия льюисовских кислот и оснований.

Кисотно-основные реакции Льюиса. В кислотно-основной реакции Льюиса основание является донором электронной пары и образует ковалентную связь с кислотой, предоставляющей для этого вакантную (акцепторную) орбиталь. На первой стадии кислотно-основной реакции Льюиса, как правило, образуется донорно-акцепторный комплекс (ДАК).



Донорно-акцепторный комплекс – продукт кислотно-основной реакции Льюиса, в котором основание (донор) и кислота (акцептор) связаны координационной связью.

Взаимодействие бромметана (основание Льюиса) с AlBr_3 (кислота Льюиса) протекает через ряд стадий:



Появление полного положительного заряда на атоме брома в ДАК ведет к еще большей поляризации связи С–Br (по сравнению с исходной молекулой бромметана) вплоть до ее полного гетеролитического разрыва.

Рассмотрим другие примеры (табл. 3).

Таблица 3

Кисотно-основные реакции Льюиса

Основание Льюиса		Кислота Льюиса		ДАК
Br^{\ominus} Бромид-ион	+	AlBr_3 бромид алюми- ния	\rightleftharpoons	$[\text{AlBr}_4]^{\ominus}$ Тетрабromoалюминат- ион
$\text{R}-\ddot{\text{Cl}}:$ Алкилгалогенид	+	AlCl_3 Хлорид алюминия	\rightleftharpoons	$\text{R}-\overset{\oplus}{\underset{\cdot\cdot}{\text{Cl}}}-\overset{\ominus}{\text{AlCl}_3}$
$\text{R}-\ddot{\text{O}}-\text{R}$ Простой эфир	+	BF_3 Трифторид бора	\rightleftharpoons	$\text{R}-\overset{\oplus}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}(\text{R})-\overset{\ominus}{\text{BF}_3}$

Важным следствием теории Льюиса является то, что любое органическое соединение можно представить как кислотно-основный комплекс. К примеру, этилийодид можно рассматривать как комплекс, состоящий из этил-катиона C_2H_5^+ (кислота Льюиса) и йодид-иона I^- (основание Льюиса). Отсюда большинство реакций с этилийодидом можно классифицировать как обмен йодид-иона на другие основания Льюиса (HO^- , CN^- , RO^- , NH_2^-) или как обмен этил-катиона на другие кислоты Льюиса (Na^+ , K^+ , H^+).

Вопросы и упражнения

1. Что такое кислота по теории Бренстеда?
2. Что такое основание по теории Бренстеда?
3. Каким образом достигается кислотно-основное равновесие? По какой характеристике судят о силе кислоты?
4. Что такое кислота по теории Льюиса?
5. Что такое основание по теории Льюиса?
6. Предскажите относительную кислотность следующих соединений:
 - а) метилового спирта (CH_3OH) и метиламина (CH_3NH_2);
 - б) метилового спирта (CH_3OH) и тиометанола (CH_3SH).

7. Какое соединение из каждой пары будет более сильной кислотой: а) H_3O^+ или H_2O ; б) NH_3 или NH_4^+ ; в) H_2S или HS^- ; г) H_2O или OH^- ? Какая зависимость существует между зарядом и кислотностью?

8. Расположите в ряд по увеличению основности следующие соединения: а) F^- , OH^- , NH_2^- , CH_3^- ; б) HF , H_2O , NH_3 ; в) Cl^- , H^- , SH^- ; г) F^- , Cl^- , Br^- ; д) OH^- , SH^- , SeH^- .

9. Предскажите относительную основность фтористого метила (CH_3F), метилового спирта (CH_3OH) и метиламина (CH_3NH_2).

10. Названные ниже соединения расположите в порядке возрастания кислотных свойств. Приведите объяснение.

а) Этанол, фенол, вода, уксусная кислота.

б) Уксусная, диметилуксусная и муравьиная кислоты.

в) Уксусная, гидроксиуксусная, нитроуксусная и фторуксусная кислоты.

11. Названные ниже основания расположите в порядке возрастания основных свойств. Приведите объяснение.

а) Метанол, метиламин, анилин.

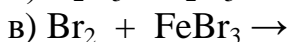
б) Метанол, пропанол-2, фенол.

в) Аммиак, этиламин, диэтиламин, ацтамид.

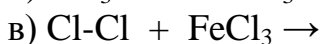
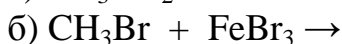
12. Напишите уравнение кислотной диссоциации для каждого из следующих соединений: а) этан; б) толуол (по CH_3 -группе); в) нитрометан; г) ацетилен; д) тринитрометан. Расположите эти соединения в ряд в порядке возрастания кислотности. Отнесите следующие значения pK_a к указанным соединениям: 0, 50, 41, 25, 10, 2.

13. Расположите перечисленные ниже карбоновые кислоты в порядке возрастания кислотности. Для этого отнесите данные значения pK_a (2.47, 4.76, 2.85, 4.31, 2.57, 1.68) к указанным соединениям: а) $\text{O}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$; б) ClCH_2COOH ; в) $\text{PhNCH}_2\text{COOH}$; г) FCH_2COOH ; д) $\text{NCCCH}_2\text{COOH}$; е) CH_3COOH . Объясните ряд возрастания кислотности, указав электронные эффекты.

14. Завершите уравнения реакций, проставьте НЭП, укажите заряды на атомах в продуктах реакций:



15. Завершите уравнения реакций, проставьте НЭП, укажите заряды на атомах в продуктах реакций:



Проверь себя

1. Кислота по Бренстеду – это:
 - а) нейтральные молекулы или ионы, способные присоединять протон;
 - б) нейтральные молекулы или ионы, способные отдавать протон;
 - в) любая молекула или частица, способная принимать электроны на вакантную орбиталь;
 - г) любая частица, способная выступать донором пары электронов.

2. Основание по Льюису – это:
 - а) нейтральные молекулы или ионы, способные присоединять протон;
 - б) нейтральные молекулы или ионы, способные отдавать протон;
 - в) любая молекула или частица, способная принимать электроны на вакантную орбиталь;
 - г) любая частица, способная выступать донором пары электронов.

3. В ряду HCOOH , CH_3COOH , $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ кислотность:
 - а) увеличивается;
 - б) уменьшается;
 - в) не меняется;
 - г) не существует ни какой закономерности.

4. В ряду CH_3OH , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$, $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ в водном растворе основность:
 - а) увеличивается;
 - б) уменьшается;
 - в) не меняется;
 - г) не существует никакой закономерности.

5. Расположите перечисленные ниже карбоновые кислоты в порядке возрастания кислотности: CH_3COOH , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$, PhCH_2COOH , $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$.
 - а) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$, CH_3COOH , PhCH_2COOH , $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$,
 - б) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$, CH_3COOH , $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$, PhCH_2COOH ,
 - в) $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$, PhCH_2COOH , CH_3COOH , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$,
 - г) PhCH_2COOH , $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$, CH_3COOH , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$.

Тема 6. Стереохимия

1. Представления о химическом строении молекул. Понятие «стереохимия».
2. Понятие «изомерия». Классификация изомерии в органической химии.

3. Структурная изомерия. Виды структурной изомерии.
4. Стереои́зомерия.
5. Понятие о конформациях.

1. Представления о химическом строении молекул.

Понятие «стереохимия»

Описание полной картины расположения атомов в молекуле базируется на понятиях химического и пространственного строения, отражающих различные уровни структурной организации молекулы.

Понятие о химическом строении органических соединений как о последовательности связывания атомов в молекуле было впервые введено А. М. Бутлеровым в его теории строения органических соединений.

Пространственное строение органических соединений является предметом изучения специальной области химии – *стереохимии*, которую можно назвать химией соединений в трехмерном пространстве.

Химическое строение молекулы определяется природой и последовательность связывания составляющих ее атомов. Химическое строение описывается с помощью структурных формул.

С понятием химического строения непосредственно связано теоретическое обоснование явления *изомерии*. В настоящее время принимается во внимание не только порядок связывания атомов, составляющих молекулу, но и их пространственное расположение. С учетом этого можно дать следующее определение *изомеров*.

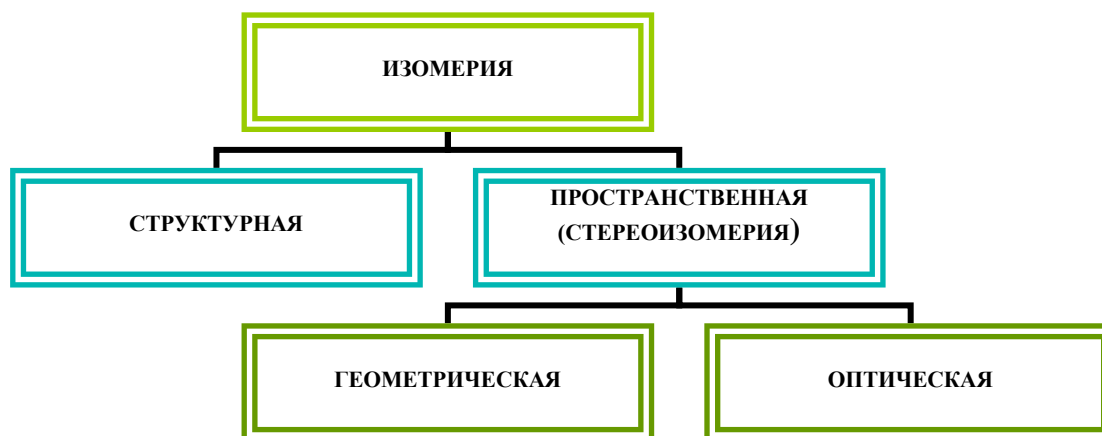
2. Понятие «изомерия».

Классификация изомерии в органической химии

Изомерами называются соединения с одинаковым составом, но отличающиеся последовательностью связывания атомов и (или) расположением их в пространстве.

Данное определение включает как химическое строение, так и пространственное расположение атомов. В соответствии с этим изомеры делят на две основные группы: *структурные* и *пространственные (стереоизомеры)*.

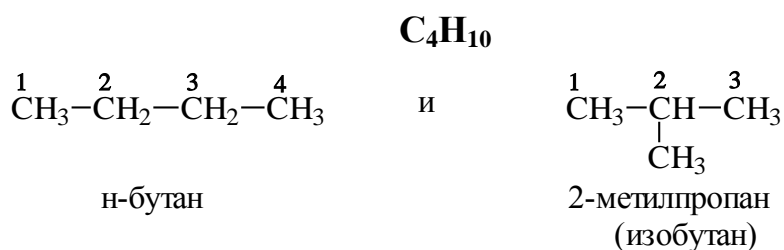
Классификация изомеров



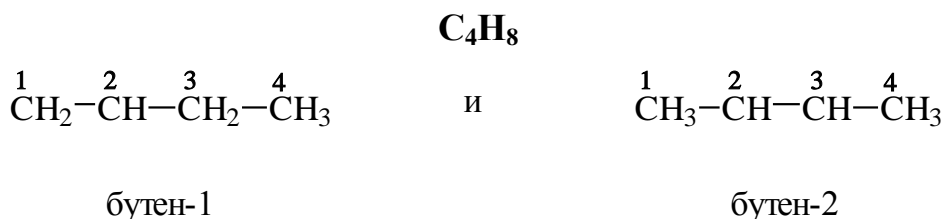
3. Структурная изомерия. Виды структурной изомерии

Структурными изомерами называют соединения с одинаковым составом, но различным химическим строением, то есть порядком соединения атомов в молекуле. Поэтому они проявляют разные свойства, отличаясь по физико-химическим характеристикам, и существуют как индивидуальные соединения. Структурные изомеры не превращаются друг в друга без разрыва ковалентных связей. Различия в свойствах вызваны разной степенью взаимного влияния групп атомов в этих молекулах, расстоянием между атомами и группами, а, следовательно, и степенью взаимного влияния. Существует несколько *видов структурной изомерии*:

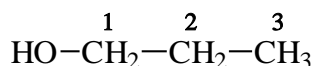
- *изомерия углеродного скелета*



- *изомерия положения кратных связей*

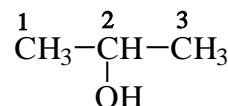


- *изомерия положения функциональных групп*



пропанол-1
(пропиловый спирт)

и



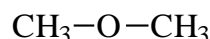
пропанол-2
(изопропиловый спирт)

- *изомерия, связанная с принадлежностью к разным классам органических соединений*



этанол
(этиловый спирт)

и



метоксиметан
(диметиловый эфир)

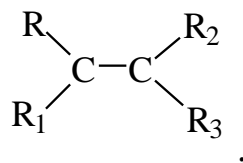
4. Стереои́зомерия

Стереои́зомеры – это соединения, в молекулах которых имеется одинаковая последовательность химических связей атомов, но различное расположение этих атомов относительно друг друга в пространстве.

В зависимости от причин возникновения пространственных изомеров различают изомерии: геометрическую и оптическую.

Геометрическая изомерия. Необходимым условием возникновения геометрического изомера является отсутствие вращения вокруг связи. Это условие выполняется прежде всего в молекулах, содержащих двойные связи. В отличие от одинарной σ -связи двойная связь, как известно, не обладает цилиндрической симметрией: возникающие на периферии молекулы электронные облака препятствуют повороту групп атомов вокруг этой связи. Затрудненность вращения вокруг простых связей наблюдается также в молекулах алициклических соединений, где поворот требует разрыва связи в цикле (рис. 19).

Если две группы, связанные с каждым атомом углерода двойной связью, не одинаковы, то образуются два изомера, отличающихся положением заместителей относительно двойной связи:



где $\text{R} \neq \text{R}_1$, $\text{R}_2 \neq \text{R}_3$.

Таким образом, стереои́зомеры, различающиеся расположением заместителей относительно двойной связи, называют *геометрическими изомерами*.

Для обозначения геометрических изомеров применяют две номенклатуры: *цис*-, *транс*- и *Z*, *E*-.

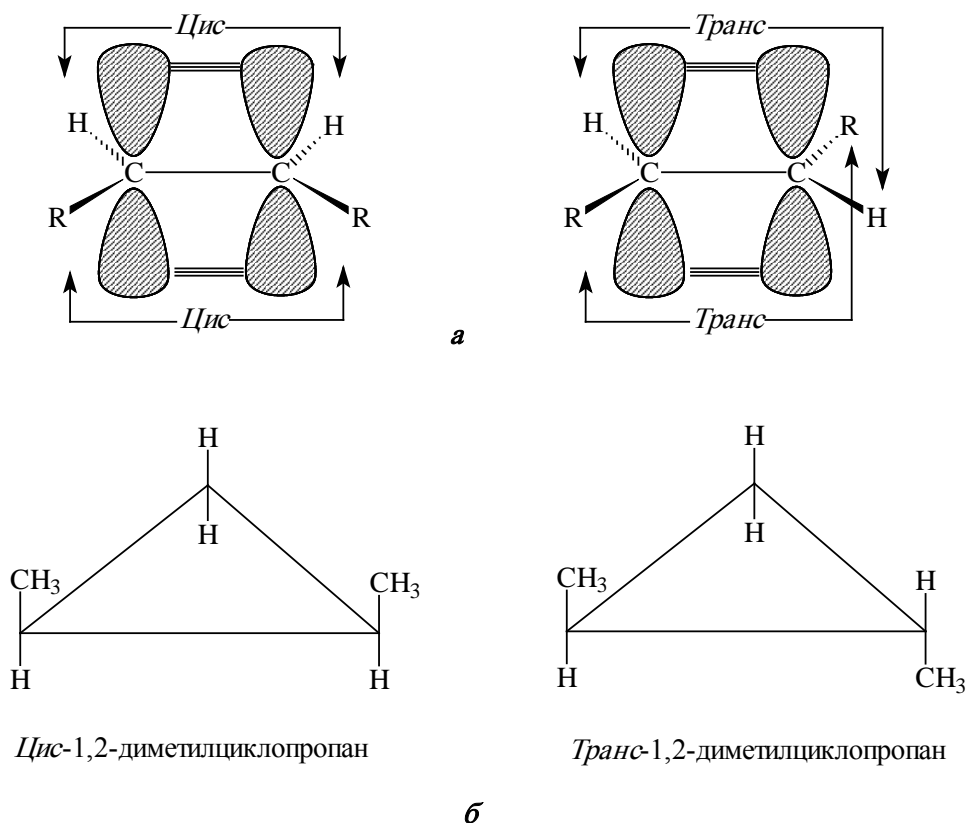
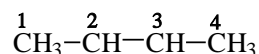


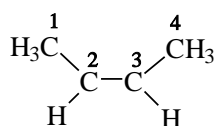
Рис. 19. Перспективное изображение *цис*- и *транс*-изомеров алкена (**а**) и 1, 2-диметилциклопропана (**б**)

В соответствии с *цис*-, *транс*-номенклатурой геометрические изомеры, в которых оба заместителя располагаются по одну сторону относительно двойной связи, называют *цис*-изомерами. Геометрические изомеры, в которых заместители расположены по разные стороны относительно двойной связи – *транс*-изомерами.

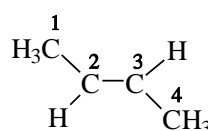
На плоскости *цис*-, *транс*-изомеры изображают в виде проекционных формул. На примере молекулы бутена-2 это выглядит следующим образом:



бутен-2

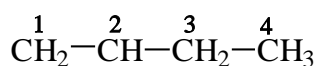


Цис-бутен-2

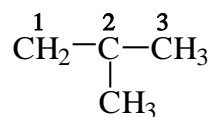
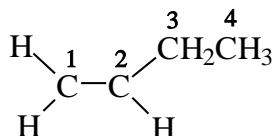


Транс-бутен-2

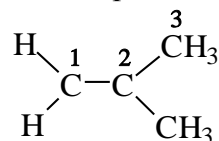
Следует отметить, что структурные изомеры C_4H_{10} бутен-1 и метилпропен не образуют геометрических изомеров, так как по концам двойной связи одинаковые заместители:



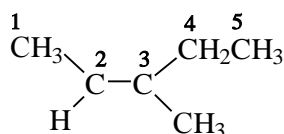
бутен-1



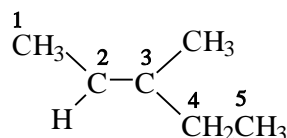
метилпропен



Если в качестве заместителей выступают углеводородные радикалы, преимущество при определении конфигурации алкена имеют радикалы с более длинной углеродной цепью:



Цис-3-метилпентен-2



Транс-3-метилпентен-2

Отличия в свойствах геометрических изомеров вызваны разными расстояниями между группами атомов возле двойной связи и различной степенью взаимодействия между соответствующими группами и атомами.

Так, у *транс*-изомера заместители максимально удалены друг от друга и испытывают наименьшее взаимное отталкивание, тогда как в *цис*-изомере они сближены, и взаимодействие их выражено в наибольшей степени. Поэтому геометрические изомеры обладают разными физико-химическими свойствами. Превращение изомеров друг в друга при обычных условиях невозможно без разрыва двойной связи. Поэтому *цис*-, *транс*-изомеры существуют как индивидуальные соединения.

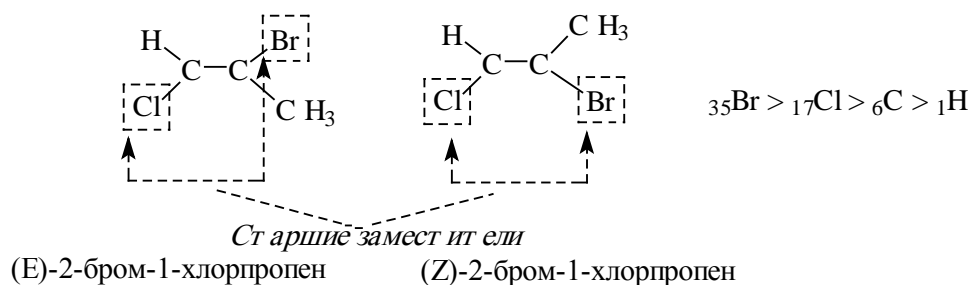
Часто *цис*-, *транс*-номенклатура не позволяет однозначно назвать геометрические изомеры алкенов. Универсальной же является *Z*, *E*-номенклатура, рекомендуемая правилами ИЮПАК.

E-изомеры – геометрические изомеры, в которых старшие заместители у углеродных атомов двойной связи находятся по разные стороны относительно двойной связи.

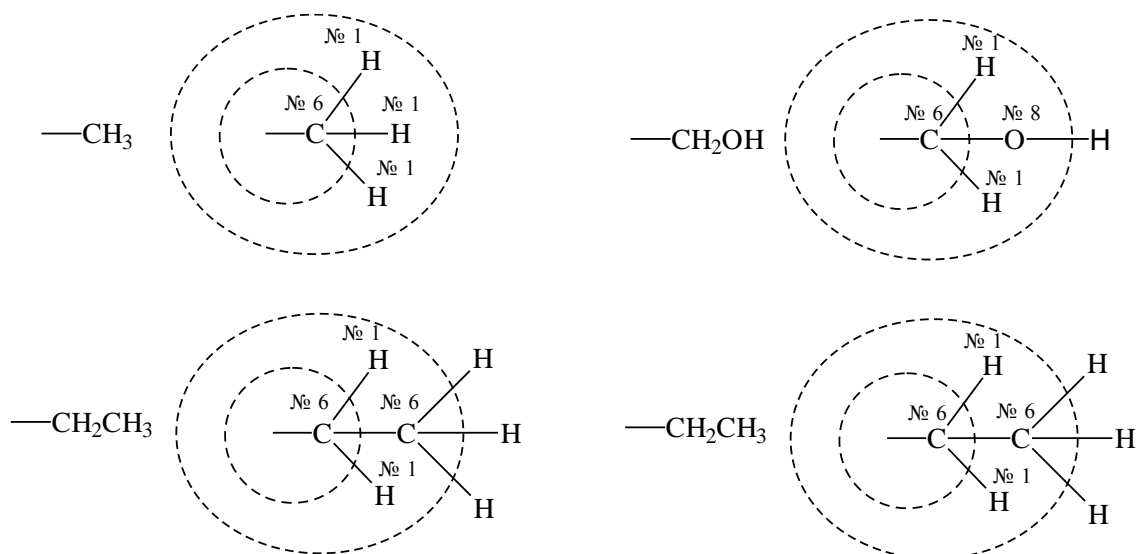
Z-изомеры – геометрические изомеры, в которых старшие заместители у углеродных атомов двойной связи находятся по одну сторону относительно двойной связи.

Ряд старшинства заместителей определяется по следующим правилам:

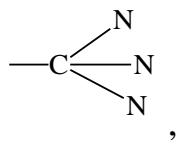
1) если в качестве заместителей выступают различные атомы, то старшинство определяется большим атомным номером:



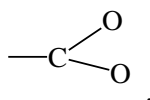
2) если первое правило не действует, то проводят сравнение для последующих атомов в аналогичных по первому атому группах и т. д. Например, для заместителей CH_3 — последующие атомы — H, H и H, в группе CH_3CH_2 — последующие атомы — H, H и C; так как атомный номер углерода больше, чем водорода, то группа CH_3CH_2 — старше, чем CH_3 —. Аналогично HOCH_2 — старше CH_3CH_2 —:



3) если в заместителе имеются кратные связи, то атом, соединенный кратной связью, считается за столько атомов, какова кратность связи. Так, нитрильная группа $-\text{C}\equiv\text{N}$ считается как атом углерода, соединенный с тремя атомами азота



аналогично для $\text{C}=\text{O}$ как



Оптическая изомерия. Этот вид пространственной изомерии обусловлен пространственной асимметрией молекул. Такие молекулы при одинаковом химическом строении не могут быть совмещены в пространстве ни при каких поворотах, подобно тому как нельзя совместить правую и левую руки (нельзя одеть левую перчатку на правую руку, и наоборот). Асимметрические молекулы называют *хиральными* [от греч. *χειρ* (хиро) — рука]. Хираль-

ные объекты несовместимы в пространстве и часто относятся друг к другу как предмет и его зеркальное отражение (рис. 20 а).

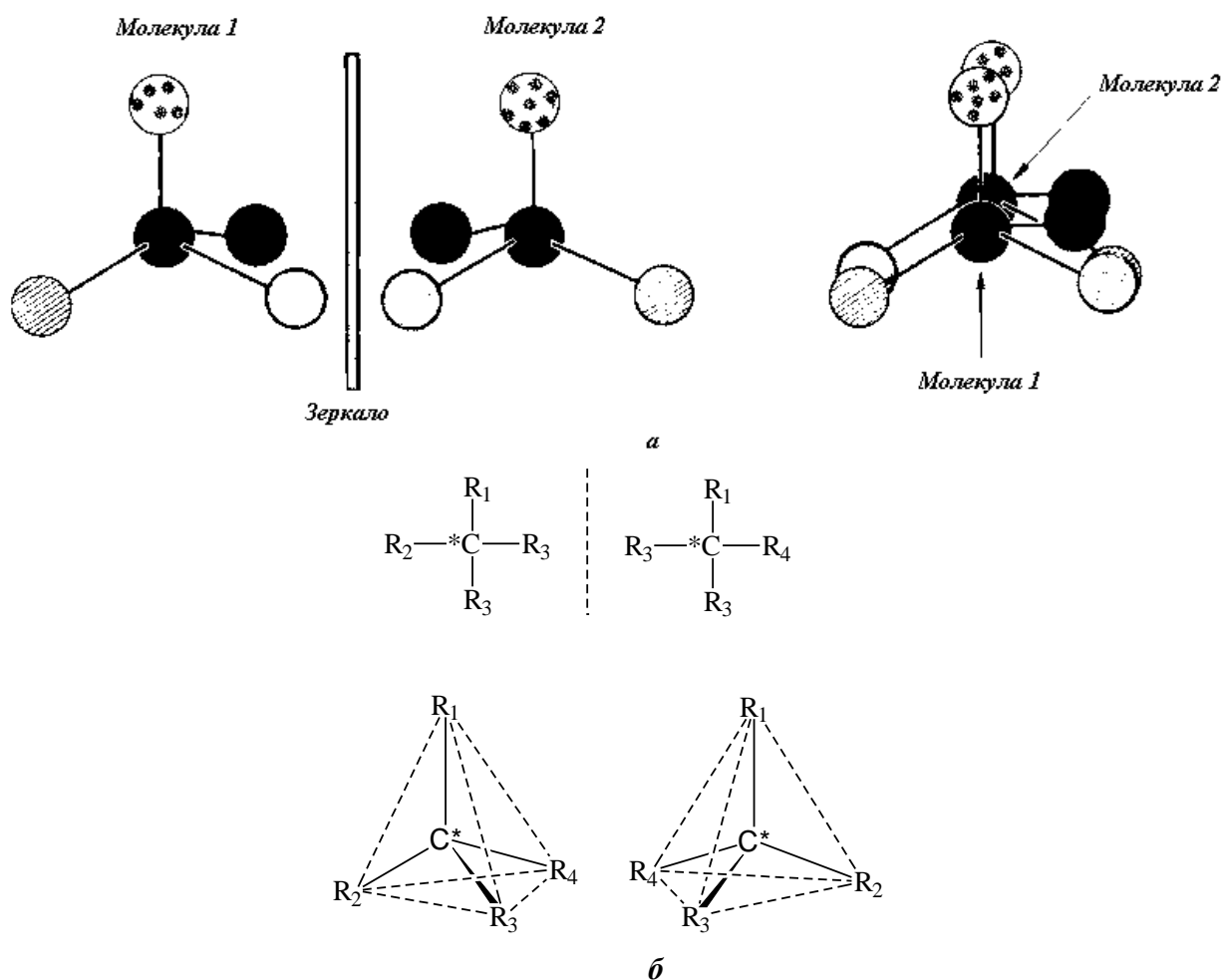


Рис. 20. Хиральные молекулы. Здесь $R_1 \neq R_2 \neq R_3 \neq R_4$

Хиральные органические молекулы, как правило, имеют центр асимметрии – *асимметрический*, или *хиральный, центр*. Наиболее часто это атом углерода в sp^3 -гибридизации, связанный с четырьмя разными заместителями. *Асимметрический атом углерода* – атом, связанный с четырьмя разными атомами или группами (означается *C).

Молекула, содержащая асимметрический атом углерода, несимметрична и может существовать в виде двух изомеров (тетраэдров), не совмещающихся ни при каких поворотах и представляющих собой предмет и его зеркальное отражение (рис. 20 б). Два стереоизомера, относящиеся друг к другу как предмет и его зеркальное отражение, называют *антиподом*, или *энантиомерами*.

Эти изомеры существуют совершенно независимо. Поскольку они имеют одинаковое химическое строение и одинаковое строение и одинаковые расстояния между отдельными группами и атомами, они обладают идентичными физико-химическими и химическими свойствами.

Тетраэдр с двумя одинаковыми вершинами имеет плоскость симметрии. Поэтому молекула, по крайней мере, с двумя одинаковыми заместителями оптически неактивна и не образует оптических изомеров.

Хиральные молекулы обладают способностью поворачивать плоскость поляризованного света на определенный угол α . Это явление называют *оптической активностью*, а соответствующие молекулы *оптически активными*.

Обнаружение оптической активности и изменение угла вращения проводят на приборе, называемом поляриметром. Поляриметр состоит из двух призм Николя, между которыми помещается поляриметрическая трубка с раствором оптически активного вещества (рис. 21). Одна из призм поляризует луч, исходящий от источника света **1**, и называется поляризатором **2**. Другая призма – анализатор **4** – пропускает через себя плоскополяризованный свет, выходящий из поляриметрической трубки **3**. Если вещество оптически неактивно, то при одинаковой ориентации двух призм свет через анализатор проходит полностью (рис. 21 а). Если после поляриметрической трубки плоскость поляризации света изменилась, то для полного прохождения такого света нужно повернуть анализатор на угол α , который и соответствует углу вращения плоскости поляризации света оптически активным веществом (рис. 21 б). Отклонение плоскости поляризации света может происходить по часовой стрелке, тогда вещество называется *правовращающим* и обозначают знаком «+», при отклонении против часовой стрелки – *левовращающим* и обозначают знаком «-».

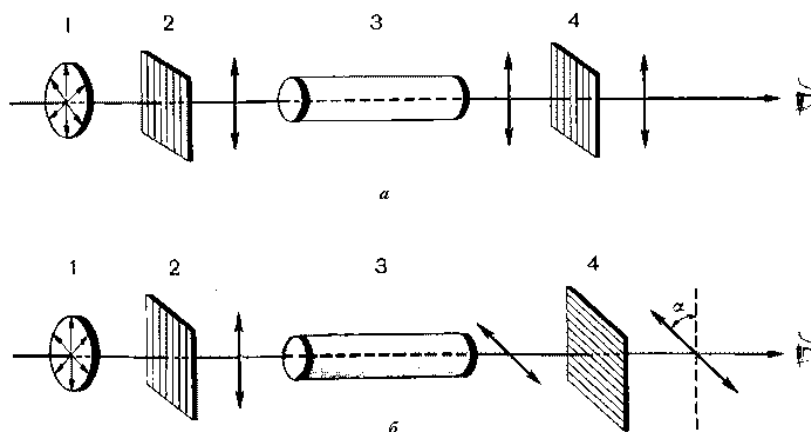
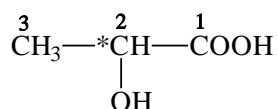


Рис. 21. Общая схема поляриметра. Объяснение в тексте

Простейший пример оптически деятельного соединения – молочная кислота:



Изображение пространственных изомеров в виде тетраэдров громоздко и неудобно. На практике пользуются так называемыми *проекционными формулами Фишера*.

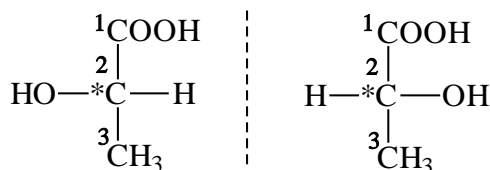
Изображение проекционных формул Фишера требует соблюдение ряда правил.

1. Молекулу ориентируют так, что главная углеродная цепь располагается вертикально, а вверху находится группа, имеющая меньший номер в названии соединения по номенклатуре ИЮПАК.

2. Заместители, связанные с асимметрическим атомом углерода вертикальными линиями, находятся за плоскостью чертежа (направлены от наблюдателя), а заместители, связанные с хиральным центром горизонтальными линиями, находятся перед плоскостью чертежа (направлены к наблюдателю).

3. Асимметрический атом углерода обозначают точкой пересечения горизонтальной и вертикальной линий.

Ниже в качестве примера проекции Фишера двух энантиомеров молочной кислоты.



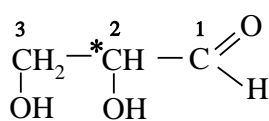
Проекционные формулы Фишера нельзя переворачивать, но можно вращать в плоскости листа. Изображаемая конфигурация не меняется при повороте в плоскости листа на 180° и меняется на противоположную при повороте на угол 90° или кратный ему.

Знак вращения оптического изомера не имеет связи с конфигурацией и определяется экспериментально. Противоположные знаки вращения антиподов указывают лишь на то, что они имеют противоположные конфигурации. Однако по знаку вращения нельзя определить *конфигурацию* (то есть расположение атомов и групп вокруг асимметрического центра) конкретного изомера.

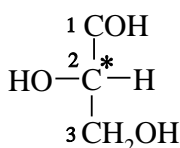
Конфигурацию можно определить сопоставлением изучаемого изомера с известными оптически деятельными соединениями. В этом случае говорят об *относительной конфигурации*. До 1951 года этот путь был единственным для установления конфигурации оптически изомеров, так как не существовало способов определения истинной, так называемой *абсолютной конфигурации*.

D-, L-номенклатура. Для обозначения относительной конфигурации для некоторых рядов изомеров используют *D-, L-номенклатуру*.

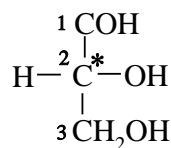
Относительная конфигурация энантиомера определяет расположение заместителей у хирального центра по отношению к стандартному соединению с известной абсолютной конфигурацией. В *D-, L-номенклатуре* за стандарт приняты энантиомеры глицеринового альдегида.



Глицериновый альдегид



(-) - Глицериновый альдегид
L-глицериновый альдегид



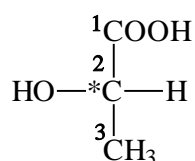
(+) - Глицериновый альдегид
D-глицериновый альдегид

Конфигурацию (+) – глицеринового альдегида принято обозначать заглавной латинской буквой *D*. В соответствующей проекционной формуле атом водорода расположен слева, а группа OH – справа.

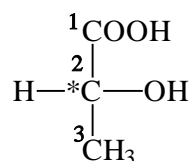
Конфигурацию (–) – глицеринового альдегида принято обозначать заглавной латинской буквой *L*. В соответствующей проекционной формуле атом водорода расположен справа, а группа OH – слева.

Такой подход к изображению и обозначению структур (+) и (–) – глицериновых альдегидов был принят условно более 100 лет тому назад, задолго до решения вопроса об их абсолютной конфигурации.

Таким образом, каждый из приведенных выше энантиомеров молочной кислоты можно отнести, после сравнения с *D*- и *L*-глицериновыми альдегидами, к *D*- или *L*-ряду.



L-Молочная кислота



D-Молочная кислота

D-, *L*-номенклатура имеет, однако, значительные ограничения при применении, поскольку не является универсальной. В настоящее время она практически полностью вытеснена *R*, *S*-номенклатурой.

***R*, *S*-номенклатура**, разработанная в трудах Р. Канна, К. Ингольда и В. Прелога, устанавливает абсолютную конфигурацию пространственных изомеров и является поэтому универсальной. Данная номенклатура не связана со стандартным веществом.

Определение R, S- конфигурации соединения по проекционным формулам Фишера

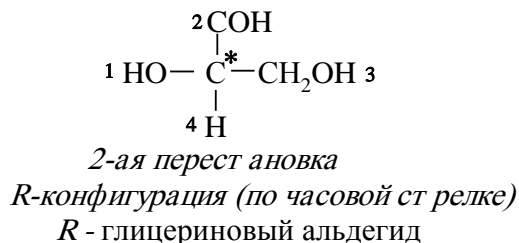
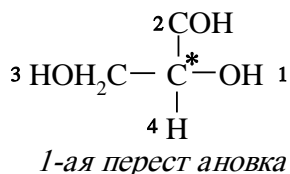
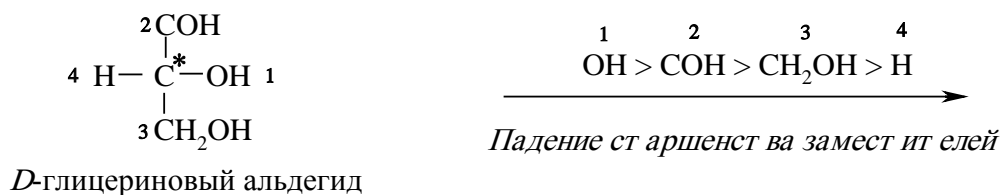
1. Необходимо определить старшинство заместителей у хирального центра, пользуясь правилами их старшинства.

2. В проекционной формуле Фишера выполняют четное число перестановок. Первую перестановку выполняют так, чтобы заместитель номер 4 (как правило, водород) оказался внизу (у вертикальной линии). При второй перестановке меняют местами две любые группы (более привычным является обмен групп, расположенных по горизонтали).

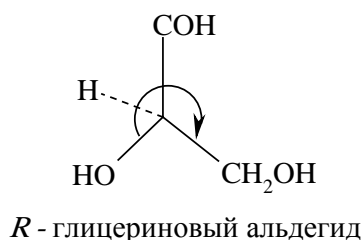
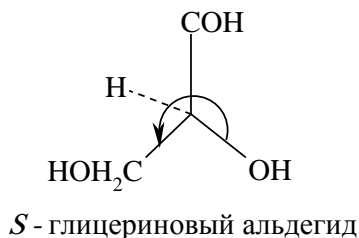
3. Определяют направление падения старшинства заместителей 1→2→3. Если после четного числа перестановок старшинство заместителей снижается по ходу часовой стрелки, то исходную конфигурацию определяют как *R*-конфигурацию, а если против часовой стрелки, то исходную конфигурацию определяют как *S*-конфигурацию. В отличие от *D*-, *L*-номенклатуры обозначения *R*-и *S*-изомеров заключают в скобки.

Например, в *D*-глицериновом альдегиде производят первую перестановку с таким условием, чтобы атом водорода оказался внизу. Для этого его меняют с первичноспиртовой группой. При второй перестановке меняют ме-

стами горизонтальные заместители. Направление падения старшинства в данном случае оно происходит по часовой стрелке.



Тетраэдрическую формулу молекулы располагают так, чтобы заместители с наименьшим по старшинству номером был направлен от наблюдателя.



5. Понятие о конформациях

Конформационная, или поворотная, изомерия возникает при вращении групп атомов вокруг простой σ -связи. Следовательно, поворотные изомеры отличаются расположением атомов не связанных друг с другом. Простая σ -связь допускает свободное вращение групп атомов вокруг своей оси. Однако это вращение не совсем свободное. В процессе вращении двух метильных групп этана вокруг связи C—C им приходится преодолевать небольшие энергетические барьеры, вызванные взаимодействием электронных облаков C—H связей соседних атомов углерода, когда они сближаются друг с другом (рис. 22).

Поворотные изомеры, возникающие при вращении групп вокруг простой связи, называют *конформациями*.

Конформации принято изображать в виде пространственных структур или их проекций (проекция Ньюмена). Последние получают, если рассматривать соединение вдоль соответствующей простой связи, проектируя положения атомов на плоскость (рис. 22).

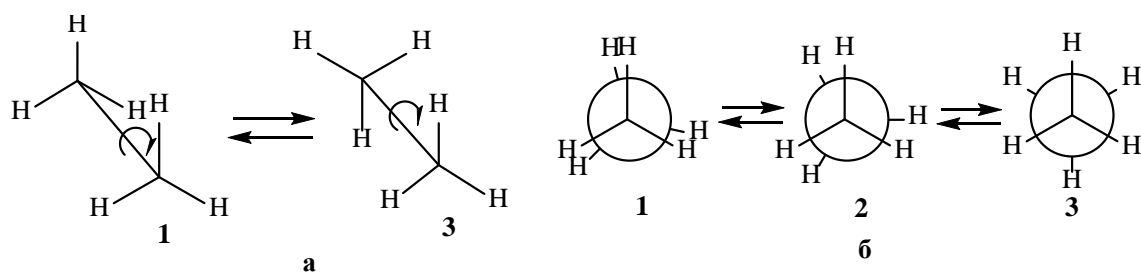
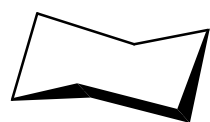


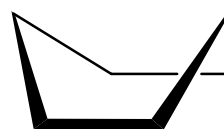
Рис. 22. Перспективные формулы конформаций (а) и проекции Ньюмена (б) в молекуле этана: **1** – заслоненная, **2** – скошенная, **3** – заторможенная

Энергетическим минимумам отвечают пространственные структуры с максимально удаленными друг друга атомами. Пространственные структуры, отвечающие минимуму энергии на потенциальной кривой называют *конформерами*. Конформеры преобладают в смеси всех возможных конформаций. Причем формы, обладающие наиболее низкой энергией, называют *заторможенными*, в отличие от наиболее высокоэнергетических – *заслоненных*. Все конформации, занимающие промежуточные положения между названными крайними, называют *скошенными*. В этане энергия перехода между этими крайними конформациями составляет 12 кДж/моль. При комнатной температуре осуществляется постоянный поворот со скоростью 10^{10} с^{-1} . И все же по большей части этан находится в заторможенной конфигурации.

Конформационная изомерия циклоалканов вызвана угловым напряжением, обусловленным большой разницей между тетраэдрическим ($109^\circ 28'$) и геометрическим углом в плоской молекуле (например, в циклогексане этот угол равен 120°). Угловое напряжение способствует выходу атомов 1 и 4 из плоскости и приводит к образованию конформаций «ванна» и «кресло» с углом 111° .



«кресло»
заторможенная



«ванна»
заслоненная

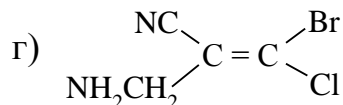
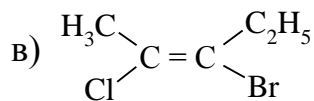
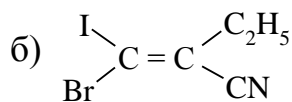
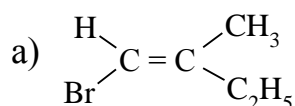
Конформационная изомерия влияет на свойства молекулы и ее реакционную способность. Это влияние особенно заметно у биологически активных молекул и макромолекулярных образований. Углеводы в природе существуют в виде определенных конформационных изомеров. Биологически активные макромолекулы, такие как нуклеиновые кислоты, белки и др., нередко способны осуществлять свои функции, находясь только в виде определенных конформаций, и теряют эту способность при нарушении характерной пространственной структуры. Изучением конформационного распределения и его влияния на поведение соединения в химических превращениях занимается область исследований, называемая *конформационным анализом*.

Вопросы и упражнения

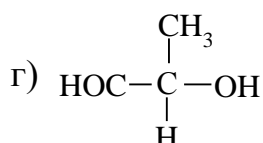
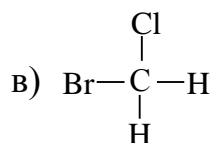
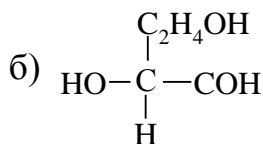
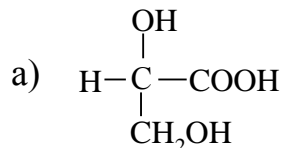
1. Раскройте суть понятия «стереохимия».
2. Что такое «изомерия»? Какие ее виды вы знаете?
3. Расшифруйте понятие «структурная изомерия». Какие ее виды вам известны?
4. Чем обусловлено существование геометрических изомеров?
5. Перечислите основные правила старшинства групп.
6. Каковы условия существования оптических изомеров?
7. Каким образом строятся проекции Фишера?
8. Раскройте суть понятий «конформации» и «конформеры».
9. Изобразите все возможные структурные изомеры пентана и хлорбутана.
10. Изобразите структурные и геометрические изомеры пентена, назовите изомеры согласно *цис*-, *транс*- и *Z*-, *E*-номенклатуре.
11. Расположите группы в порядке возрастания их старшинства:
 - а) $-\text{OH}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{CH}_3$, $-\text{COOH}$, $-\text{CN}$;
 - б) $-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{Cl}$, $-\text{CONH}_2$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{NO}_2$.
12. Изобразите все возможные изомеры с асимметричным атомом углерода и соответствующие им оптические изомеры для следующих соединений: $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}(\text{Br})-\text{COOH}$. Назовите изомеры согласно *D*-, *L*- и *R*-, *S*-номенклатуре.
13. Изобразите с помощью проекций Ньюмена все конформации для бутана, 2-йодпропана, 1,4-диметилциклогексана.

Проверь себя

1. Сколько структурных изомеров имеет соединение $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_3\text{H}_7$?
 - а) четыре,
 - б) пять,
 - в) шесть,
 - г) семь.
2. Сколько геометрических изомеров имеет гексен?
 - а) семь,
 - б) пять,
 - в) шесть,
 - г) восемь.
3. Сколько изомеров имеет соединение $\text{C}_3\text{H}_6(\text{OH})-\text{COOH}$?
 - а) три,
 - б) четыре,
 - в) пять,
 - г) шесть.
4. Какое соединение является *Z*-изомером?



5. Какое соединение является R-изомером?



Тема 7. Классификация и механизм органических реакций

1. Понятие о химической реакции. Реагирующие активные частицы.
2. Типы разрывов ковалентной связи, в зависимости от атакующей частицы.
3. Классификация и механизмы химических реакций.
4. Перегруппировки.

1. Понятие о химической реакции. Реагирующие активные частицы

Химические свойства атомов и молекул, выражающиеся в их способности вступать во взаимодействие друг с другом, обусловлены состоянием имеющихся в них электронов. В более простых случаях главную роль в химическом взаимодействии играют валентные электроны внешних оболочек реагирующих атомов.

Если при взаимодействии атомных орбиталей двух сближающихся атомов возникает связывающая молекулярная орбиталь, то это эквивалентно образованию химической связи и образованию устойчивой молекулы с минимумом внутренней энергии.

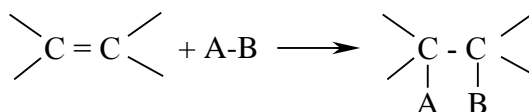
Химические реакции можно охарактеризовать как процессы, при которых происходит перераспределение электронов внешних оболочек. Направление реакции существенно зависит от распределения электронов в реагирующих молекулах. Совокупность факторов, управляющих распределением

электронной плотности и возможностью образования новой, более стабильной системы, обладающей минимальной потенциальной энергией, в конечном счете обуславливает протекание химической реакции, является ее движущей силой.

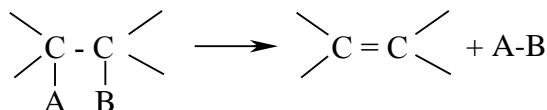
Каждая органическая реакция приводит к образованию соответствующих продуктов, то есть характеризуется определенным направлением. С другой стороны, образование продуктов реакции протекает обычно через специфические для данной реакции промежуточные стадии. Поэтому органические реакции классифицируют по *направлению*, *молекулярности* и *механизму*.

По *направлению* и конечному результату различают следующие реакции:

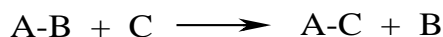
– *реакции присоединения*



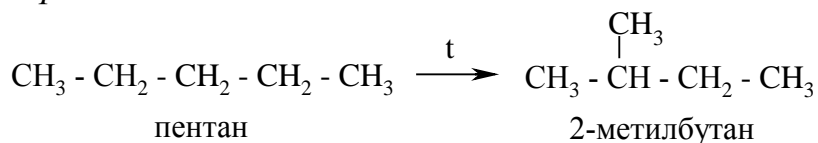
– *реакции отщепления* (элиминирования)



– *реакции замещения*



– *перегруппировки*



Иногда сложная реакция может включать несколько типовых реакций, но отдельные стадии суммарной реакции всегда можно отнести к одному из перечисленных типов.

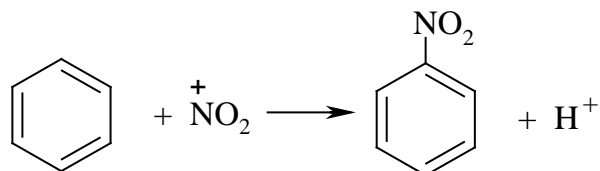
Молекулярность органических реакций определяют по числу молекул, в которых происходит изменение ковалентных связей на самой медленной стадии реакции, определяющей ее скорость. Различают *мономолекулярные* (на лимитирующей стадии участвует одна молекула) и *бимолекулярные* (на лимитирующей стадии участвует две молекулы) реакции.

В органических реакциях различают субстрат и реагент. *Реагентом* называют молекулу, атакующую субстрат в ходе осуществления реакции. *Субстратом* называется основное органическое вещество, участвующее в реакции. Распределение электронной плотности в субстрате определяет тип реагента, с которым основное органическое вещество будет реагировать. Так, в бромистом этиле углеродный атом, связанный с атомом брома и имеющий низкую электронную плотность, будет легко подвергаться атаке частицами, несущими отрицательный заряд (NC^- , HO^-), или молекулами, в которых имеются центры с высокой электронной плотностью ($:\text{NH}_3$, $:\text{NR}_3$):



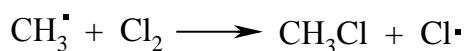
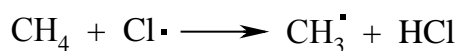
В этом случае реагент называют *нуклеофильным* (нуклеофилом), а реакцию *нуклеофильной*. *Нуклеофилы* (*nucleous* – ядро, *filio* – любить) – это реагенты, способные предоставлять электронную пару на образование ковалентной связи с высших занятых молекулярных орбиталей (ВЗМО). Другими словами, они являются донорами электронной пары.

Реагенты же с электронным дефицитом (катион – H^+ , NO_2^+ или молекула, имеющая центр с низкой электронной плотностью – SO_3 , BF_3) будет реагировать с субстратом, в котором имеются центры с высокой электронной плотностью:



Реагент такого типа называется *электрофильным* (электрофилом), а реакции – *электрофильными*. *Электрофилы* (*electron* – электрон, *filio* – любить) – это реагенты, которые в ходе реакции приобретают электронную пару (акцепторы электронной пары) на низшую свободную молекулярную орбиталь (НСМО).

Существуют реакции, в которых реагент является *радикальной* частицей, несущей неспаренный электрон. Такие реакции называются *радикальными*. Реакции этого типа из-за очень высокой реакционной способности радикалов мало чувствительны к распределению электронной плотности в субстрате:

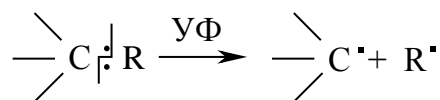


Образование хлористого метила является результатом двух последовательных радикальных реакций, а радикал хлора образуется при УФ-облучении молекулы хлора.

2. Типы разрывов ковалентной связи

В химических реакциях всегда происходит разрыв химической связи в исходных веществах и образование новой химической связи в продуктах реакции. Промежуточные стадии реакции зависят от характера разрыва химической связи в исходных веществах. Различают два типа разрыва ковалентной связи:

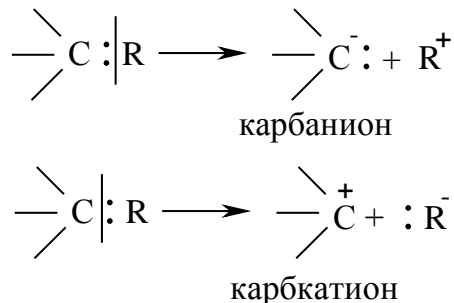
а) *гомолитический* разрыв:



При гомолитическом разрыве ковалентной связи образуются промежуточные радикалы. Радикалы – электрононейтральные частицы, имеющие ор-

биталь с одиночным электроном. Название радикалам дается по названию углеводорода с заменой суффикса «ан» на суффикс «ил» (CH₃ – метил, C₂H₅ – этил). Часто они называются тривиально: CH₂=CH – винил, C₆H₅ – фенил. Гомолитическому распаду связи способствуют высокая температура, УФ-облучение, наличие свободных радикалов в реакционной массе.

б) *гетеролитический* разрыв:



При гетеролитическом разрыве промежуточно образуются заряженные частицы – *ионы*. Гетеролитическому распаду связи способствуют кислотные или щелочные катализаторы.

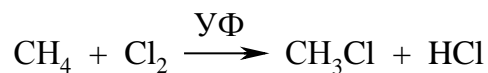
Этим двум вышеуказанным типам разрыва ковалентной связи соответствуют два типа механизма органических реакций – *радикальный* (промежуточное образование радикалов) и *ионный* (промежуточное образование ионов).

3. Классификация и механизмы химических реакций

В уравнениях химических реакций, которыми мы пользуемся для выражения химических процессов, указываются только лишь исходные вещества и продукты реакции: $A + B \rightarrow C + D$, и не показано, каким образом исходные вещества превращаются в продукты реакции, то есть они не раскрывают механизма реакции. Под механизмом реакции понимаются промежуточные стадии, через которые происходит превращение исходных веществ в продукты реакции.

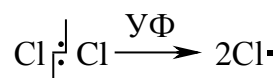
Реакции замещения

Радикальное замещение (S_R). Химические процессы, протекающие с промежуточным образованием радикалов, называются радикальными. Радикальные реакции протекают в несколько стадий: зарождение цепи, развитие цепи и обрыв цепи. Классическим примером реакции радикального замещения является галогенирование алканов:

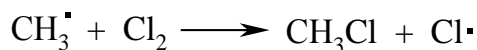
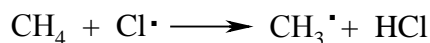


Механизм:

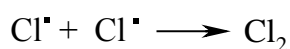
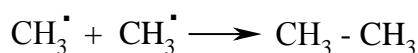
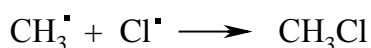
1) зарождение цепи



2) развитие цепи

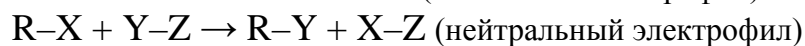
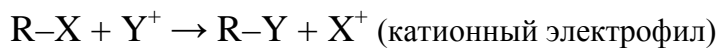


3) обрыв цепи

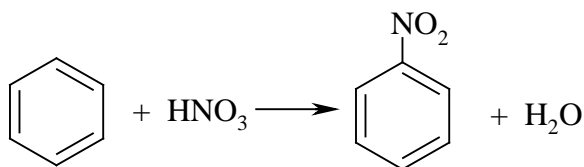


Электрофильное замещение (S_E) – реакции замещения, в которых атаку осуществляет *электрофил* – частица, заряженная положительно или имеющая дефицит электронов. При образовании новой связи уходящая частица – *электрофуг* – отщепляется без своей электронной пары. Самой популярной уходящей группой является протон H^+ . Все электрофилы являются кислотами Льюиса.

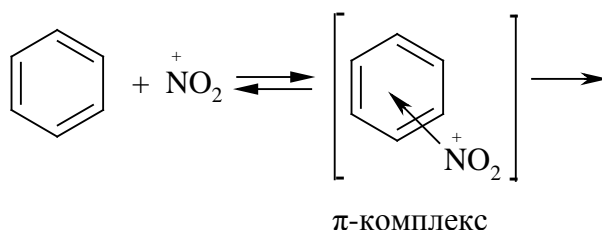
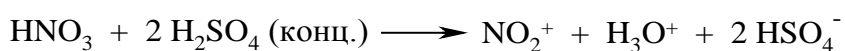
Общий вид реакций электрофильного замещения:

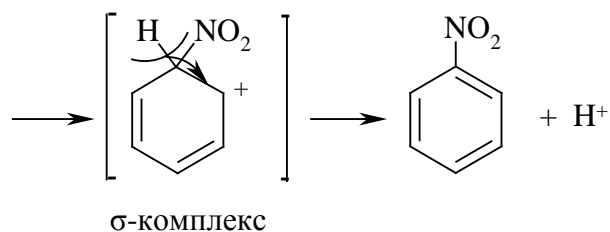


Выделяют реакции *ароматического* (широко распространены) и *алифатического* (мало распространены) электрофильного замещения. Характерность реакций электрофильного замещения именно для ароматических систем объясняется высокой электронной плотностью ароматического кольца, способного притягивать положительно заряженные частицы. В качестве примера рассмотрим реакцию нитрования бензола:



Механизм:



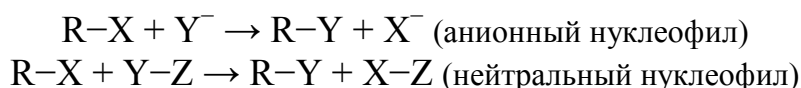


В ходе реакции образуется промежуточный положительно заряженный интермедиат. Он носит название *интермедиат Уэланда*, *арониевый ион* или *σ-комплекс*. Этот комплекс, как правило, очень реакционноспособен и легко стабилизируется, быстро отщепляя катион. Лимитирующей стадией в подавляющем большинстве реакций электрофильного замещения является первый этап (образование π-комплекса).

Реакции ароматического электрофильного замещения играют крайне важную роль в органическом синтезе и широко используются как в лабораторной практике, так и промышленности.

Нуклеофильное замещение (S_N) – реакции замещения, в которых атаку осуществляет нуклеофил – реагент, несущий неподеленную электронную пару. Уходящая группа в реакциях нуклеофильного замещения называется нуклеофог. Все нуклеофилы являются основаниями Льюиса.

Общий вид реакций нуклеофильного замещения:



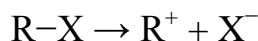
Выделяют реакции *алифатического* (широко распространены) и *ароматического* (мало распространены) нуклеофильного замещения. Реакции алифатического нуклеофильного замещения играют крайне важную роль в органическом синтезе и широко используются в промышленности.

Строиную теорию, описывающую механизм реакций нуклеофильного замещения, обобщив имеющиеся факты и наблюдения, разработали в 1935 году английские ученые Эдвард Хьюз и Кристофер Ингольд.

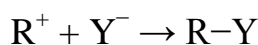
Реакции нуклеофильного замещения в зависимости от молекулярности бывают *мономолекулярными* (S_N1) и *бимолекулярными* (S_N2).

Механизм реакции S_N1 или **реакции мономолекулярного нуклеофильного замещения** включает следующие стадии:

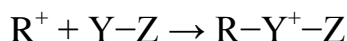
1) ионизация субстрата с образованием карбокатиона (медленная стадия):



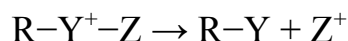
2) нуклеофильная атака карбокатиона (быстрая стадия):



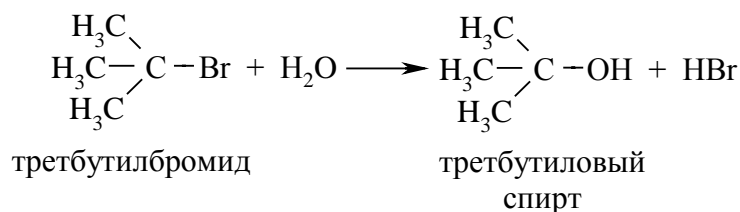
или (если в качестве нуклеофила выступает нейтральная частица):



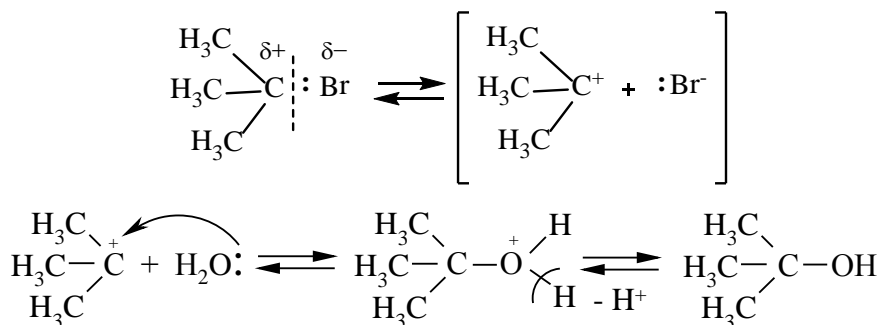
3) отщепление катиона (быстрая стадия):



Примером реакции S_N1 является гидролиз трет-бутилбромида:

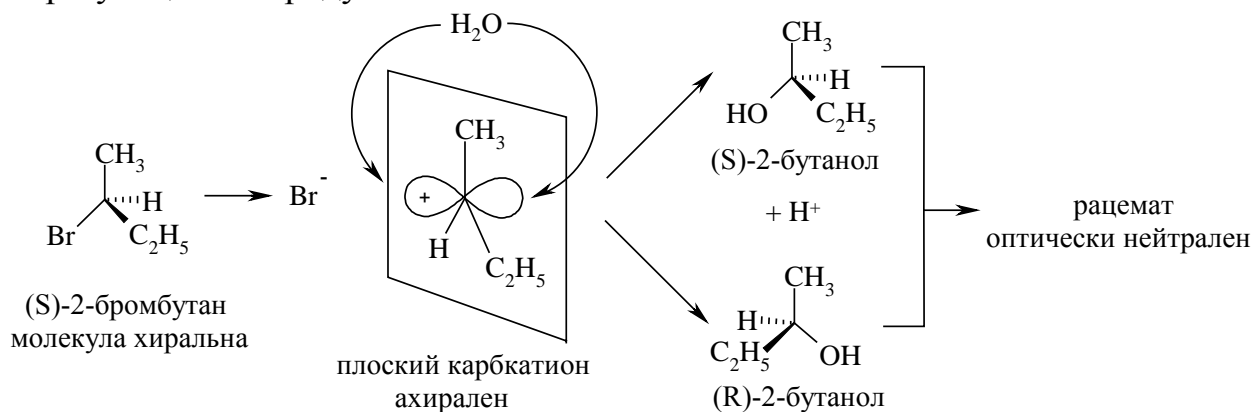


Механизм:



Скорость реакции S_N1 не зависит от концентрации нуклеофила и прямо пропорциональна концентрации субстрата.

Так как в процессе реакции образуется карбкатион, в котором связи sp^2 -гибридизованного атома углерода расположены в одной плоскости, его атака (в идеальных условиях без учета фактора влияния заместителей) нуклеофилом может происходить с обеих сторон, что приводит к *рацемизации* образующегося продукта:

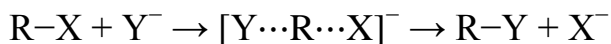


Главным фактором, определяющим реакционную способность в S_N1 -реакции, является электронный фактор – устойчивость образующегося в медленной стадии карбкатиона. Чем устойчивее карбкатион, тем легче он образуется, тем быстрее протекает замещение:

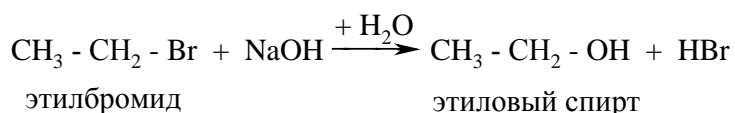


Поэтому по S_N1 -механизму обычно реагируют только третичные $((R)_3C-X)$ и вторичные $((R)_2CH-X)$ алкилпроизводные.

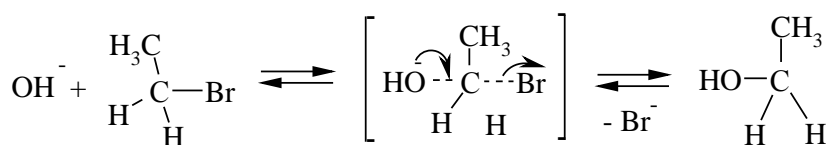
Механизм реакции S_N2 или **реакции бимолекулярного нуклеофильного замещения** происходит в одну стадию, без промежуточного образования интермедиата. При этом атака нуклеофила и отщепление уходящей группы происходит одновременно:



Примером реакции S_N2 является гидролиз этилбромида:



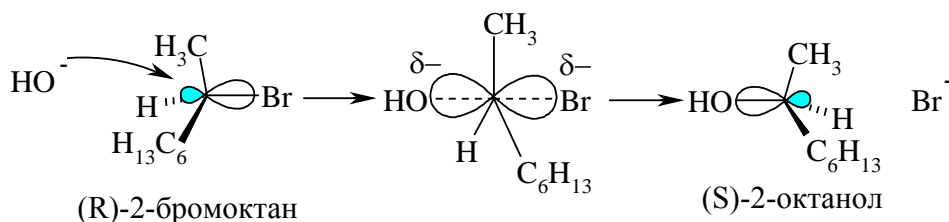
Механизм:



Скорость реакции S_N2 зависит как от концентрации нуклеофила, так и концентрации субстрата.

Так как в процессе реакции атака нуклеофилом может происходить только с одной стороны, результатом реакции является стехиометрическая инверсия образующегося продукта. Еще в 1895 году этот эффект обнаружил латышский химик Пауль Вальден, однако он не смог его объяснить. В 1935 году Хьюз исследуя реакцию оптически активного 2-йодоктана с йодид-ионом, обнаружил, что реакция имеет общий второй кинетический порядок и первый по каждому из реагентов, а также что скорость рацемизации в два раза выше скорости внедрения йода в молекулу йодоктана.

Так было сформулировано стехиометрическое S_N2 правило: *в реакциях бимолекулярного нуклеофильного замещения атакующий нуклеофил стехиометрически инвертирует молекулу, в которой он замещает уходящую группу.*



Не для всех реакций можно четко определить механизм, по которому они протекают, так как чистый S_N1 или S_N2 являются всего лишь идеальными модельными случаями. Следует помнить, что один и тот же субстрат может реагировать с одним и тем же нуклеофилом, в зависимости от условий реакции и растворителя, как по механизму S_N1 , так и S_N2 .

Реакционная способность в S_N2 -реакции уменьшается при переходе от $\text{CH}_3\text{--X}$ к первичным $\text{R--CH}_2\text{--X}$, для вторичных – она гораздо меньше и появляется значительный вклад S_N1 -реакций. При переходе от вторичных к третичным алкилпроизводным реакционная способность в S_N1 -реакции резко возрастает. Изменяя условия протекания реакций, можно направить процесс преимущественно по тому или иному механизму.

Факторы, влияющие на реакционную способность

Влияние природы нуклеофила. Природа нуклеофила оказывает существенное влияние на скорость и механизм реакции замещения. Фактором, количественно описывающим это влияние, является *нуклеофильность* – относительная величина, характеризующая способность влияния реагента на скорость химической реакции нуклеофильного замещения.

В идеальном случае природа нуклеофила не влияет на скорость реакции S_N1 , так как лимитирующая стадия этого процесса от этого не зависит. В то же время природа реагента может оказать влияние на ход процесса и конечный продукт реакции.

Для реакций S_N2 можно выделить следующие принципы, по которым определяется влияние природы нуклеофила:

- отрицательно заряженный нуклеофил (например, NH_2^-) всегда сильнее, чем его сопряженная кислота (NH_3), при условии, что она также проявляет нуклеофильные свойства;
- при сравнении нуклеофилов, атакующие атомы которых находятся в одном периоде периодической системы Д. И. Менделеева, изменение их силы соответствует изменению их основности: $\text{CH}_3^- < \text{NH}_2^- < \text{OH}^- < \text{F}^-$;
- сверху вниз в периодической системе нуклеофильность обычно возрастает: $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$;
- чем свободнее нуклеофил, тем он сильнее;
- если в положении, соседствующем с атакуемым атомом имеются свободные электронные пары, нуклеофильность возрастает: $\text{HOO}^- > \text{OH}^-$; $\text{N}_2\text{H}_4 > \text{NH}_3$.

Следует иметь в виду, что нуклеофильность различных реагентов сравнивают по отношению к некоторому выбранному стандарту при условии соблюдения идентичности условий проведения реакции.

Влияние уходящей группы. Фактором, количественно описывающим влияние уходящей группы, является *нуклеофугность* – относительная величина, характеризующая способность влияния нуклеофуга на скорость химической реакции нуклеофильного замещения.

Для описания нуклеофугности обычно трудно подобрать один параметр, который исчерпывающе определил бы зависимость скорости реакции от природы уходящей группы. Эмпирически можно руководствоваться следующим правилом – уходящая группа отщепляется тем легче, чем стабильнее она как самостоятельная частица.

Влияние растворителя. Очевидно, что для реакций S_N1 , чем выше полярность растворителя, тем выше скорость реакции замещения (для нейтральных субстратов). Если же субстрат несет положительный заряд,

наблюдается обратная зависимость – повышение полярности растворителя замедляет реакцию. Сравнивая протонные и апротонные растворители, следует отметить, что если растворитель способен образовывать водородную связь с уходящей группой, он увеличивает скорость для нейтральных субстратов.

Для реакций S_N2 влияние растворителя оценить сложнее. Если в переходном состоянии заряд распределен аналогично исходному состоянию или снижен, апротонные полярные растворители замедляют реакцию. Если такой заряд возникает только в переходном состоянии, полярные растворители реакцию ускоряют. Протонные полярные растворители способны образовывать связь с анионами, что затрудняет протекание реакции.

На скорость реакции в апротонных растворителях также оказывает влияние и размер атакующего атома: малые атомы обладают большей нуклеофильностью.

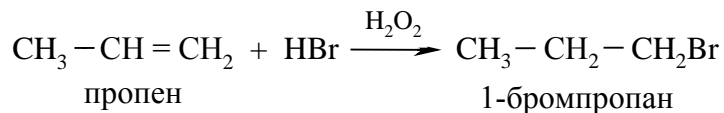
Реакции присоединения

Радикальное присоединение – реакции присоединения, в которых атаку осуществляют свободные радикалы. При этом радикалы могут атаковать как другие радикалы, так и нейтральные частицы. Реакции радикального присоединения обозначают Ad_R .

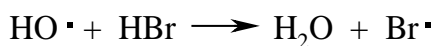
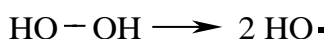
Реакции свободнорадикального присоединения характерны для алкенов, которые часто вступают в них вместо реакций электрофильного присоединения в присутствии источника свободных радикалов.

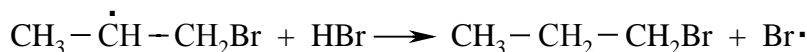
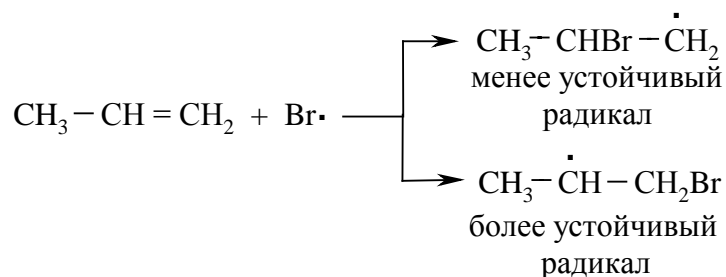
Механизм реакции радикального присоединения (аналогично реакциям радикального замещения) включает в себя следующие стадии: *инициирование цепи* (она может начаться спонтанно, фотохимически, электрохимически, посредством нагревания или путем химического инициирования), *развитие цепи* (на этой стадии радикалы реагируют с молекулами, образуя продукты реакции и новые радикалы), *обрыв цепи* или рекомбинация свободных радикалов.

В качестве примера рассмотрим реакцию пропена с хлороводородом:



Механизм:





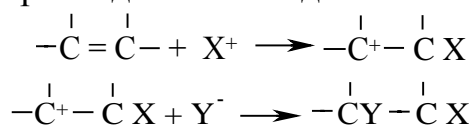
Радикальное присоединение идет *против правила Марковникова* (эффект Хараши). Вызвано это повышенной стабильностью третичных, аллильных и некоторых других радикалов, образующихся при присоединении атакующего радикала в определенную позицию в молекуле.

Реакции радикального замещения ускоряются в условиях генерирования свободных радикалов и замедляются в присутствии веществ, улавливающих свободные радикалы.

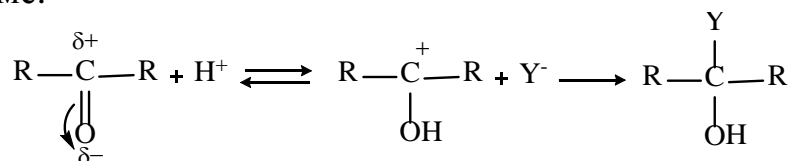
Электрофильное присоединение – реакции присоединения, в которых атаку на начальной стадии осуществляет электрофил. На конечной стадии образующийся карбокатион подвергается нуклеофильной атаке.

Несмотря на общность механизма различают реакции присоединения по связи *углерод–углерод* и *углерод–гетероатом*.

Общий вид реакций присоединения по двойной связи *углерод–углерод*:

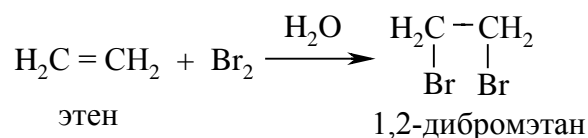


Электрофильное присоединение по кратной связи *углерод–гетероатом* протекает по схеме:

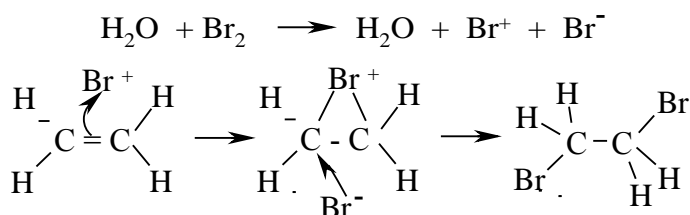


Связи *углерод–гетероатом* очень полярны, при этом на углероде формируется положительный заряд, а на гетероатоме – отрицательный. Соответственно, первоначальная атака может идти как по атому углерода (электрофильная атака), так и по гетероатому (нуклеофильная атака). В подавляющем большинстве случаев реакции присоединения по кратной связи *углерод–гетероатом* носят нуклеофильный характер.

Присоединение галогенов по механизму $\text{Ad}_{\text{E}}2$ является едва ли не самой распространенной реакцией подобного рода. На первом этапе образуется π -комплекс, который в дальнейшем преобразуется в σ -комплекс и далее в дигалогенпроизводное:

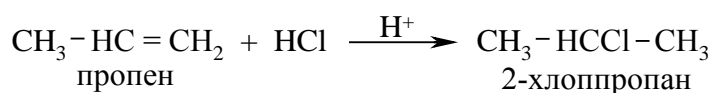


Механизм:

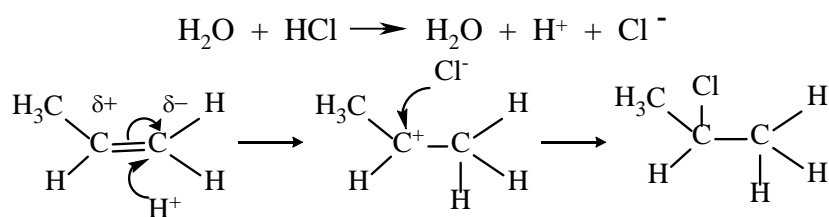


Присоединение брома – *анти-присоединение*, то есть присоединение с противоположной стороны, относительно плоскости молекулы алкена.

Присоединение галогеноводородов в отсутствии свободных радикалов подчиняется правилу Марковникова и протекает согласно механизму Ad_E2 :



Механизм:

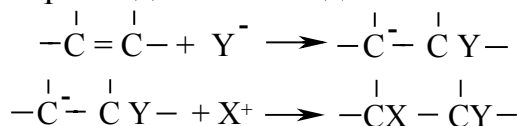


Стереохимически присоединение галогеноводородов к алкенам обычно – *анти-присоединение*. К *син-присоединению* склонны стирол, инден, аценафтилен и их производные.

Нуклеофильное присоединение (Ad_N) – реакции присоединения, в которых атаку на начальной стадии осуществляет нуклеофил. На конечной стадии образующийся карбанион подвергается электрофильной атаке.

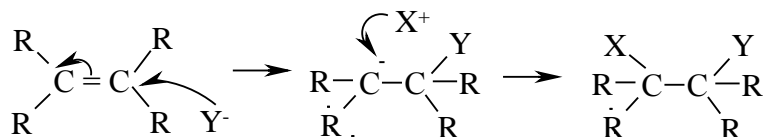
Так же, как и в случае электрофильного присоединения, различают реакции присоединения по связи *углерод–углерод* и *углерод–гетероатом*.

Общий вид реакций присоединения по двойной связи *углерод–углерод*:



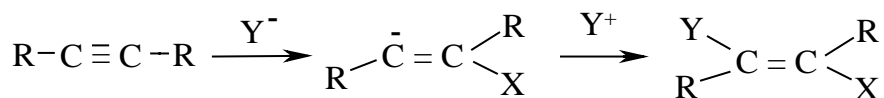
Реакции нуклеофильного присоединения более распространены для тройных, чем для двойных связей.

Нуклеофильное присоединение по кратной связи обычно, двухстадийный процесс Ad_N2 – реакция бимолекулярного нуклеофильного присоединения:

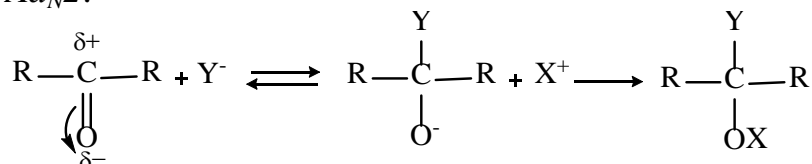


Нуклеофильное присоединение по связи C=C встречается достаточно редко, и, как правило, если в соединении имеются электроноакцепторные заместители.

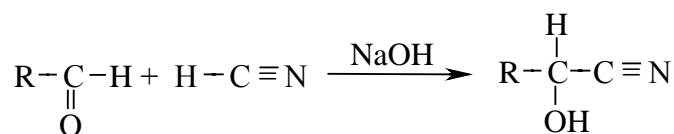
Присоединение по тройной связи аналогично присоединению по связи C=C:



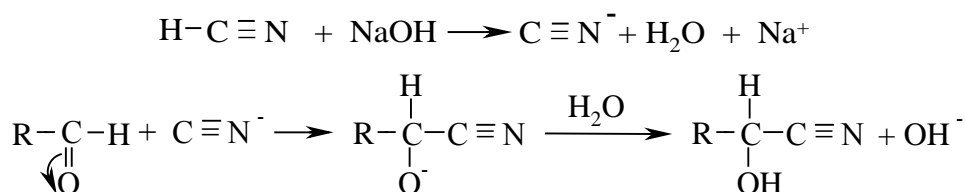
Электрофильное присоединение по кратной связи *углерод-гетероатом* имеет механизм Ad_N2 :



Как правило, лимитирующей стадией процесса является нуклеофильная атака, электрофильное присоединение происходит быстро. Нуклеофильное присоединение по связи C=O очень распространено, что имеет большое практическое промышленное и лабораторное значение. В качестве примера рассмотрим реакцию нуклеофильного присоединения синильной кислоты к альдегидному карбонилу:

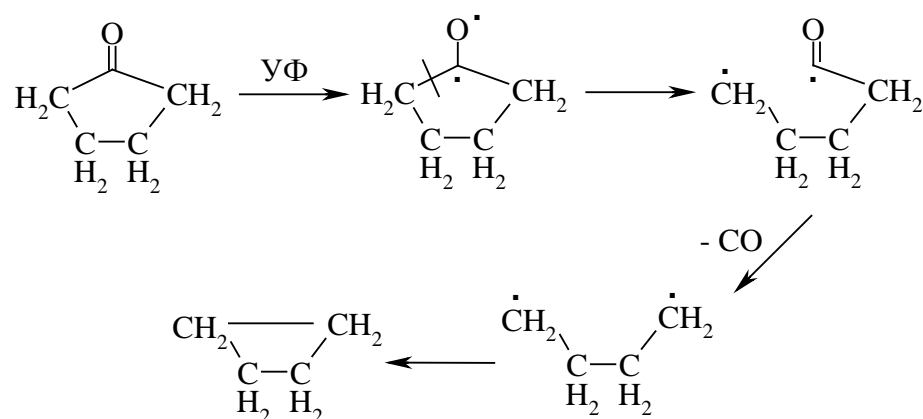


Механизм:

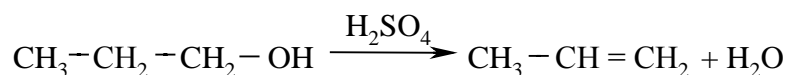


Реакции отщепления

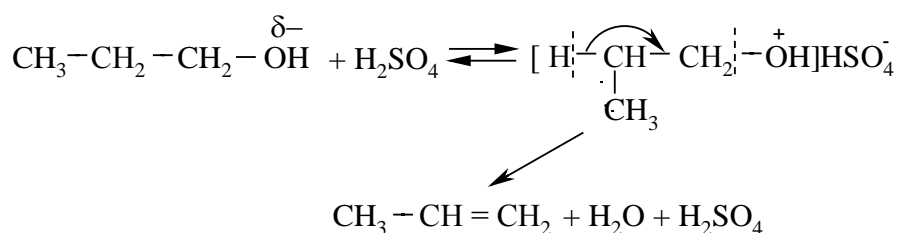
Радикальное отщепление (El_R) – реакции элиминирования, происходящие с участием свободных радикалов. В качестве примера подобных реакций можно рассмотреть реакции *фрагментации*, например, фотохимическое расщепление карбонильных соединений в газовой фазе с элиминированием CO (реакция Норриша):



Электрофильное отщепление (El_E) – реакции элиминирования, происходящие с участием электрофильных частиц. В качестве примера рассмотрим реакции дегидратации спиртов в присутствии избытка серной кислоты, которая модифицирует гидроксильную группу, превращая последнюю в ион оксония, благодаря чему связь C–O ослабляется вследствие сближенности одноименных зарядов. Далее ион алкилоксония отщепляет воду, превращаясь в алкен:

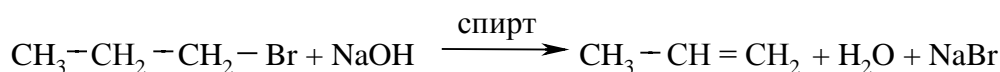


Механизм:



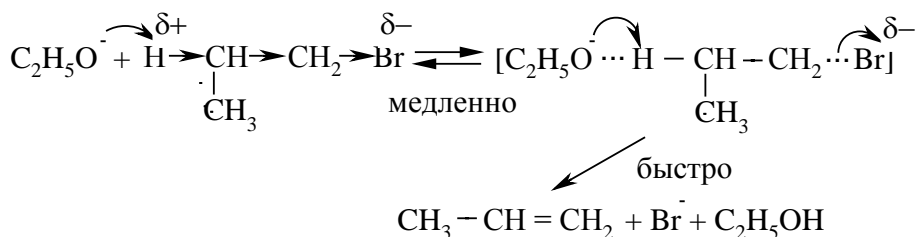
Необходимо отметить, что водород отщепляется предпочтительно от соседнего, наименее гидрогенизированного атома углерода (*правило Зайцева*).

Нуклеофильное отщепление (El_N) – реакции элиминирования, происходящие с участием нуклеофильных частиц. Классическим примером реакций этого типа является дегидрогалогенирование галогенпроизводных углеводородов спиртовым раствором щелочи. Они протекают как и в случае электрофильного элиминирования по мономолекулярному (El_N1) и бимолекулярному (El_N2) механизмам. В случае первичных и вторичных галогенуглеводородов реакция в большинстве случаев протекает по механизму El_N2 :



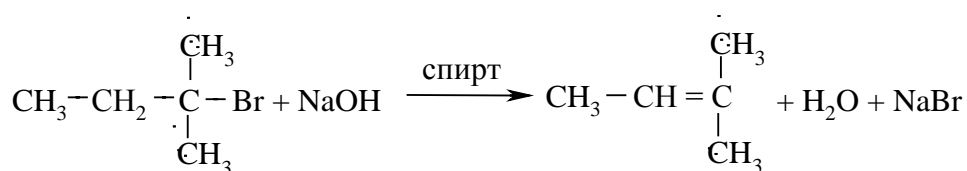
Механизм:



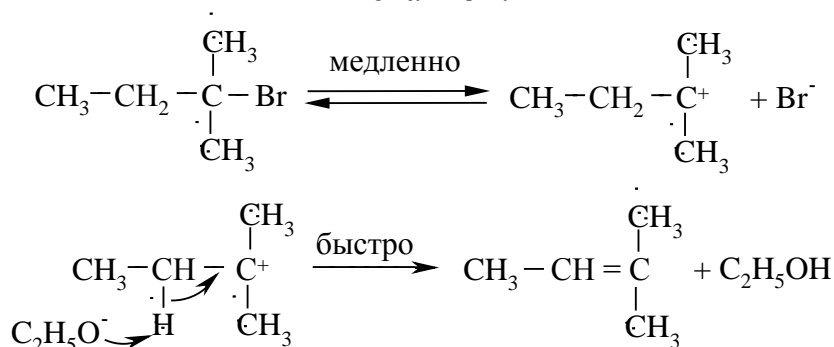


В скорость лимитирующей стадии участвуют два вещества: субстрат и реагент (спиртовой раствор щелочи). Алкоксид-ион атакует в молекуле галогеналкана водород, находящийся у соседнего с галогеном атома углерода. Последовательное перемещение электронов σ -связей от алкоксид-иона в сторону галогена разрывает связи C–H и C–Br, и в возникающем в определенный момент переходном состоянии происходит их синхронный разрыв. Освобождающаяся электронная пара связи C–H образует двойную связь.

В случае же третичных галогенуглеводородов реакция протекает согласно механизму $E_{\text{N}}1$:



Механизм:



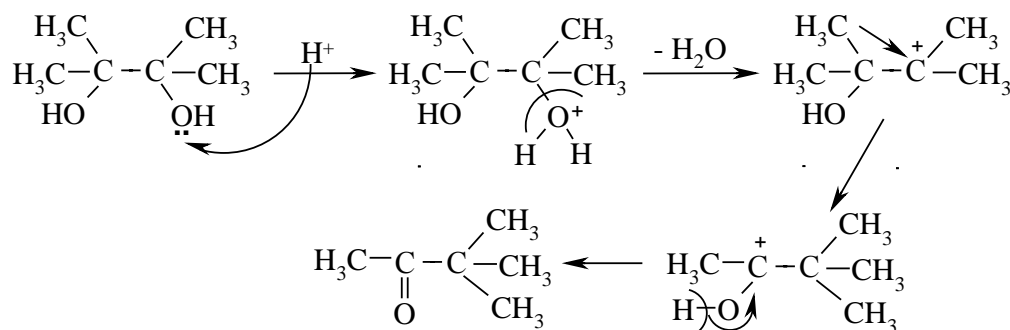
Реакция протекает в соответствии с *правилом Зайцева*: при дегидрогалогенировании водород отщепляется предпочтительно от соседнего, наименее гидрогенизированного атома углерода.

4. Перегруппировки

Перегруппировки подразделяются на *внутримолекулярные*, когда группа мигрирует в пределах реагирующей молекулы, и *межмолекулярные*, когда мигрирующая группа покидает реагирующую молекулу. Перегруппировки наиболее часто вызываются электрофилами или нуклеофилами, но могут иметь и радикальный характер.

Как правило, перегруппировки сопровождаются реакциями отщепления или присоединения, что приводит к образованию более стабильного продукта.

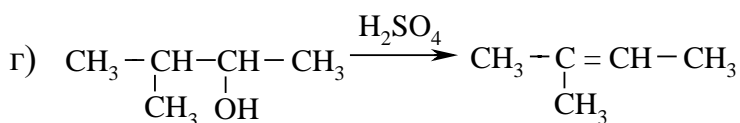
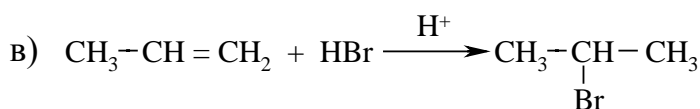
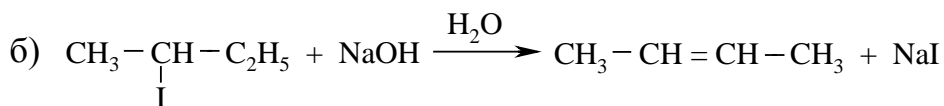
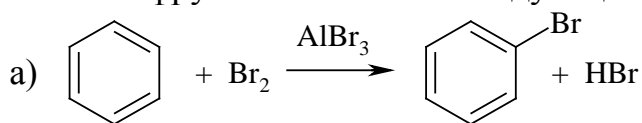
Рассмотрим внутримолекулярную *пинаколиновую перегруппировку*, которая наблюдается при обработке α -гликолей сильными кислотами. Гликоли при этом превращаются в карбонильные соединения:



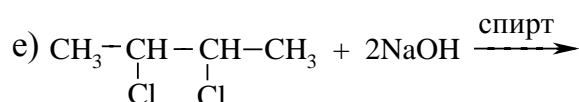
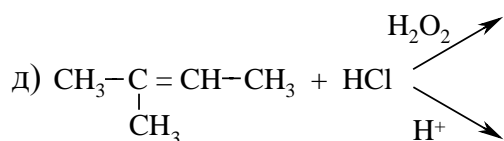
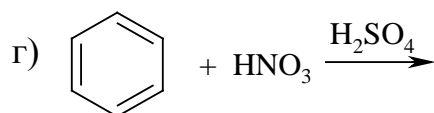
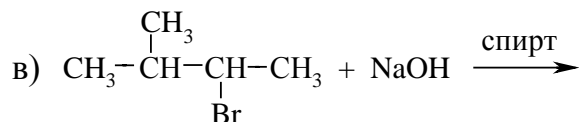
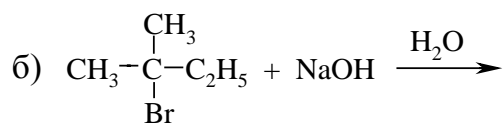
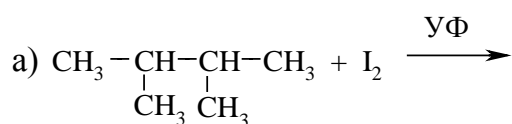
Первой стадией процесса является протонирование гидроксильной группы, после чего с отщеплением молекулы воды образуется карбкатион. Карбкатион стабилизируется миграцией одного из радикалов от соседнего центра. Образовавшийся карбкатион с C^+ -центром, содержащим OH -группу, превращается в кетон с «выбросом» H^+ .

Вопросы и упражнения

1. Раскройте суть понятия «механизм химической реакции».
2. Каким образом получают свободные радикалы?
3. Какими свойствами характеризуются нуклеофил и электрофил?
4. Какие частицы получаются в результате гетеролитического разрыва ковалентной связи?
5. Каким образом классифицируют химические реакции в органической химии?
6. Какие факторы влияют на скорость реакции нуклеофильного замещения?
7. Напишите механизм реакции радикального замещения на примере бромирования 2-метилбутана.
8. Расшифруйте механизмы следующих реакций:



9. Допишите продукты и напишите механизмы следующих химических реакций:



Проверь себя

1. Каким образом меняется сила нуклеофила в ряду CH_3^- , NH_2^- , OH^- , F^- ?

- а) уменьшается,
б) возрастает,
в) не изменяется,
г) нет зависимости.

2. Каким образом меняется сила нуклеофила в ряду OH^- , NH_2^- , F^- , I^- , Br^- , Cl^- ?

- а) OH^- , NH_2^- , F^- , Br^- , I^- , Cl^- ,
б) NH_2^- , OH^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- ,
в) NH_2^- , OH^- , I^- , Br^- , Cl^- , F^- ,
г) F^- , Cl^- , Br^- , I^- , OH^- , NH_2^- .

3. 1-Бромпропан взаимодействует со спиртовым раствором щелочи. Какой механизм характерен для этой реакции?

- а) мономолекулярное нуклеофильное замещение,
б) бимолекулярное нуклеофильное замещение,
в) мономолекулярное нуклеофильное элиминирование,
г) бимолекулярное нуклеофильное элиминирование.

4. Какое соединение преимущественно образуется при взаимодействии 3-метилпентена-2 с йодводородом в присутствии перекиси?

- а) 2-йод-3-метилпентан,
б) 3-йод-3-метилпентан,
в) 2-йод-2-метилпентан,
г) реакция не идет.

а) 2-хлорпропан, б) 2,2-диметилпропан,
в) 2,3-диметилбутан, г) 2,2-дихлорпропан.

1. Классификация органических соединений.
2. Номенклатура органических соединений.

В зависимости от строения углеродной цепи органические соединения разделяются на соединения с открытой цепью (*алифатические*) и *циклические*. Последние включают две группы: *карбоциклические* соединения (циклы состоят только из атомов углерода) и *гетероциклические* соединения (в циклы входят, наряду с углеродом, атомы других химических элементов).

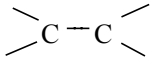
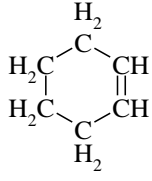
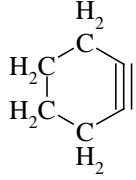
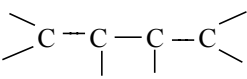
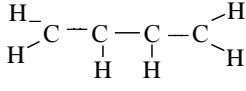
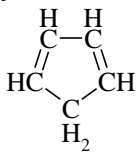
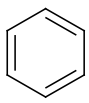

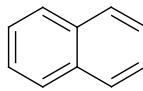
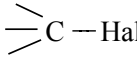
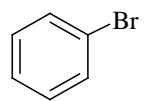
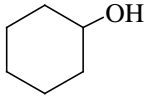
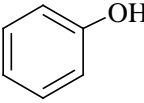
Таким образом, все органические соединения состоят из следующих рядов:

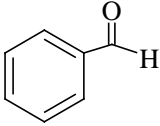
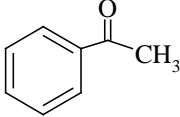
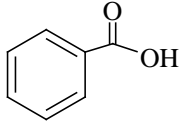
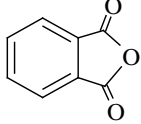
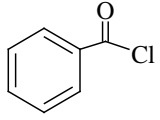
- а) алифатические (ациклические, жирные) соединения;
б) алициклические соединения;
в) ароматические соединения;
г) гетероциклические соединения.

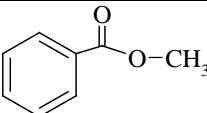
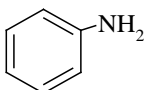
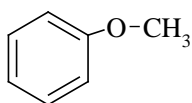
При этом каждый ряд подразделяется на классы. Любой класс органических соединений характеризуется наличием функциональной группы. *Функциональная группа* – это группа атомов, которая обуславливает свойства, характерные только для данного класса соединений (табл. 4).

Важнейшие классы органических соединений

№	Классы	Функциональная группа	Примеры
1	2	3	4
1.	Алканы, циклоалканы	$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} - \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$ <p>одинарная связь между углеродными атомами</p>	$\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_3$ <p>этан</p> $\begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \\ \text{H}_2\text{C} - \text{C} - \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{H}_2\text{C} \quad \quad \text{CH}_2 \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{H}_2 \end{array}$ <p>циклогексан</p>

1	2	3	4
2.	Алкены, циклоалкены	 двойная связь между двумя углеродными атомами	$\text{H}_2\text{C} - \text{CH}_2$ этен  циклогексен
3.	Алкины, циклоалкины	$-\text{C} \equiv \text{C}-$ тройная связь между двумя углеродными атомами	$\text{HC} - \text{CH}$ этин  циклогексин
4.	Алкадиены, циклоалкадиены	 две двойные связи между углеродными атомами	 бутадиен-1,3  цикlopentадииен
5.	Арены	 ароматическое ядро	 бензол  нафталин
6.	Галогенуглеводороды $\text{R}-\text{Hal}$, где Hal – F, Cl, I, Br	 галогенуглеводородная группа	CH_3Cl Хлорметан  Бромбензол
7.	Спирты $\text{Alk}-\text{OH}$	$-\text{OH}$ гидрокси- (или окси-) группа спиртовой гидроксил	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH}$ этанол  циклогексано́л
8.	Фенолы $\text{Ar}-\text{OH}$	$-\text{OH}$ гидрокси- (или окси-) группа фенольный гидроксил	 фенол

1	2	3	4
9.	Альдегиды	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \backslash \\ \text{H} \end{array}$ карбонил альдегидный	$\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \backslash \\ \text{H} \end{array}$ этаналь  бензальдегид
10.	Кетоны	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \backslash \end{array}$ карбонил кетонный	$\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \backslash \\ \text{CH}_3 \end{array}$ пропанон, ацетон  ацетофенон
11.	Карбоновые кислоты	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$ карбоксил	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$ пропановая кислота  бензойная кислота
12.	Ангидриды карбоновых кислот	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \backslash \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \backslash \end{array}$ ангидридная группа	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C} \\ \backslash \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C} \\ \backslash \end{array}$ уксусный ангидрид  фталевый ангидрид
13.	Галогенангидриды	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \backslash \\ \text{Hal} \end{array}$ галогенангидридная группа	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \backslash \\ \text{Br} \end{array}$ бромангидрид пропановой кислоты  хлорангидрид бензойной кислоты
14.	Сложные эфиры	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \backslash \\ \text{O}- \end{array}$ сложноэфирная группа	$\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \backslash \\ \text{O}-\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ этиловый эфир уксусной кислоты, этилацетат

1	2	3	4
			 метилловый эфир бензойной кислоты
15.	Амиды	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{N}- \\ \end{array}$ амидная группа	$\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{NH}_2 \end{array}$ амид уксусной кислоты
16.	Амины	$-\text{NH}_2$ первичная аминогруппа $\begin{array}{c} -\text{N}- \\ \\ \text{H} \end{array}$ вторичная аминогруппа $\begin{array}{c} \\ -\text{N}- \\ \end{array}$ третичная аминогруппа	 анилин $\text{C}_2\text{H}_5-\text{N}(\text{H})-\text{C}_2\text{H}_5$ диэтиламин $\text{H}_3\text{C}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ триметиламин
17.	Простые эфиры	$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}-\text{O}-\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$ простая эфирная группа	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ этоксиэтан, диэтиловый эфир  метоксибензол

2. Номенклатура органических соединений

Под *номенклатурой* органических соединений понимают их названия. В современной органической химии различают тривиальную, рациональную и систематическую номенклатуры.

Тривиальная номенклатура органических соединений чаще своего связана с названием материала, из которого они были впервые выделены, или с именем ученого, впервые их изучившего, и не отражает их строения. Например, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ – винный спирт (выделен из вина) или основание Шиффа $\text{Ph}-\text{CH}=\text{N}-\text{Ph}$ (впервые изучено Шиффом).

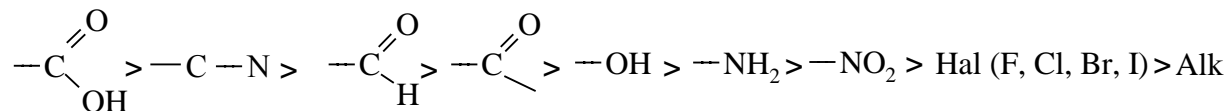
Рациональная номенклатура связана с названиями классов органических соединений с указанием углеводородных радикалов. Например, диметилкетон $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$, триэтиламин $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$.

Иногда рациональная номенклатура связана с названием простейшего соединения данного класса с указанием тех или иных радикалов. Например, триметилкарбинол $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{OH}$, триметилуксусная кислота $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{COOH}$.

Систематическая номенклатура. Основы систематической номенклатуры разработаны Международным конгрессом химиков в Женеве в 1892 году. Заслуга сохранения ее и развития до наших дней принадлежит Между-

народному союзу чистой и прикладной химии (IUPAC). За основу названия берется самая длинная углеродная цепь, включающая все функциональные группы. Начало нумерации цепи определяет старшая функциональная группа.

Порядок старшинства функциональных групп



В основе номенклатуры IUPAC лежит морфосемантический принцип (табл. 5):

- а) корень указывает количество атомов углерода в главной цепи;
- б) суффикс – I показывает характер углеводородной цепи;
- в) суффикс – II определяет гетерофункциональную группу;
- г) префикс отражает:
 - углеводородный радикал боковой цепи,
 - функциональные группы галогенуглеводородов и аминов,
 - в названиях, отражающих соединения алициклического ряда, добавляют префикс *цикло-*,
 - младшие функциональные группы в многофункциональных органических соединениях.

В случае полифункциональных органических соединений класс соединения определяется старшей функциональной группой.

Правила названия соединений по номенклатуре IUPAC

1. Определяют старшую характеристическую группу и указывают ее обозначение в суффиксе.
2. Определяют родоначальную структуру по следующим критериям в порядке падения старшинства: а) содержит старшую характеристическую группу; б) содержит максимальное число характеристических групп; в) содержит максимальное число кратных связей; г) имеет максимальную длину. Родоначальную структуру обозначают в корне названия в соответствии с длиной цепи или размером цикла (табл. 5).
3. Определяют степень насыщенности и отражают ее в суффиксе (табл. 5).
4. Устанавливают остальные заместители (углеводородные радикалы и младшие характеристические группы) и перечисляют их названия в префиксе в алфавитном порядке.
5. Устанавливают умножающие префиксы – «ди», «три», «тетра», указывающие число одинаковых структурных элементов (при перечислении заместителей в алфавитном порядке не учитываются).
6. Проводят нумерацию родоначальной структуры так, чтобы старшая характеристическая группа имела наименьший порядковый номер. Локанты

(цифры) ставят перед названием родоначальной структуры, перед префиксами и перед суффиксами.

Таблица 5

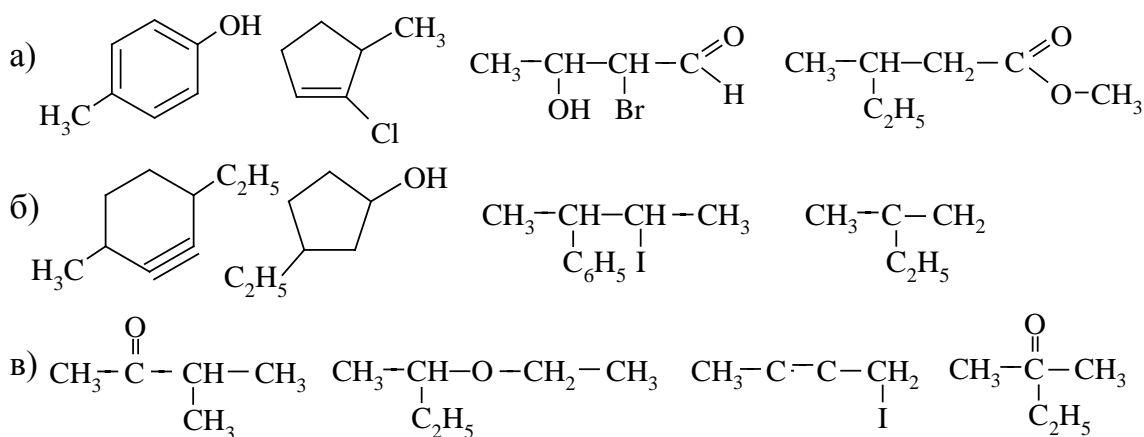
Морфосемантический состав названий органических соединений

№	Класс	Функциональная группа	Рациональная номенклатура		Систематическая номенклатура		
			простейшее название	название	префикс	суффикс	название
1.	сульфокислоты	$-\text{SO}_3\text{H}$	сульфоно-вая кислота	R-сульфо-но-вая кислота	сульфо-	сульфо-но-вая кисло-та	X-сульфо-но-вая-№ кислота
2.	карбоновые кислоты	$-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{=O} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$	карбоновая кислота	R-карбо-но-вая кис-лота	кар-бокси-	-овая кисло-та	X-овая-№ кислота
3.	нитрилы	$-\text{C} \equiv \text{N}$	нитрил	R-нитрил	циано-	- нитрил	X-нитрил
4.	альдегиды	$-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{=O} \\ \text{H} \end{smallmatrix}$	уксусный альдегид	R-уксусный альдегид	формил-	-аль	X-аль-№
5.	кетоны	$-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{=O} \\ \diagdown \end{smallmatrix}$	кетон	R-кетон	оксо-	-он	X-он-№
6.	спирты	$-\text{OH}$	карбинол	R-карбинол	окси-, гидрок-си-	-ол	X-ол-№
7.	тиолы	$-\text{SH}$	меркаптан	R-меркап-тан	меркап-то-	-тиол	X-тиол-№
8.	амины	$-\text{NH}_2$	амин	R-амин	амино-	-амино	X-амино-№
9.	двойная связь	$\diagup \text{C} - \text{C} \diagdown$	этилен	R-этилен	—	-ен	X-ен-№
10.	тройная связь	$-\text{C} \equiv \text{C}-$	ацетилен	R-ацетилен	—	-ин	X-ин-№
11.	нитро-соединения	$-\text{NO}_2$	—	нитро-X	нитро-	—	X-нитро-№
12.	галоген-производные	$-\text{Hal}$	—	Hal-X	фтор-, хлор-, бром-, йод-	—	X-Hal-№

Примечание: X – название углерода с самой длинной углерод-углеродной цепью; № – цифра, показывающая атом углерода в основной цепи; R – название радикала

Вопросы и упражнения

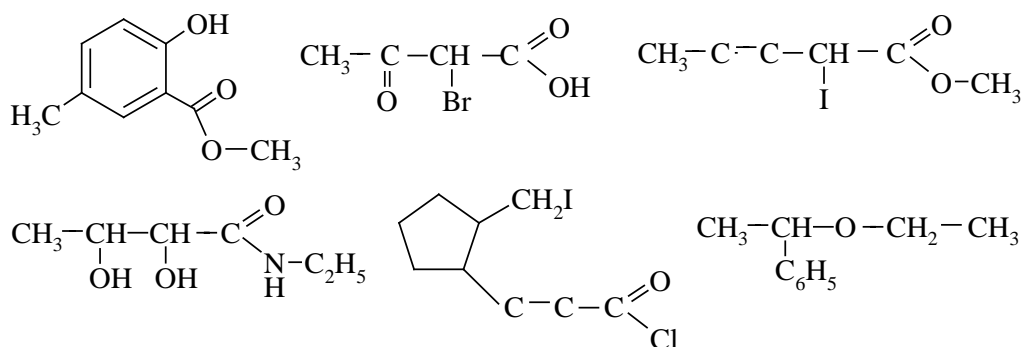
1. На чем основана современная классификация органических соединений?
2. Строение углеводородного скелета как классификационные признаки органических соединений.
3. Назовите основные классы органических соединений.
4. Функциональная группа – важнейший элемент структуры соединения, определяющий его реакционную способность.
5. Какие виды номенклатуры органических соединений вам известны?
6. Основные принципы номенклатуры IUPAC.
7. Принципы построения систематических названий.
8. Тривиальная и рациональная номенклатуры.
9. Назовите по систематической и рациональной номенклатуре следующие соединения:



10. Напишите по названию структурные формулы веществ:

- а) триметилэтилметана, б) диметилизопропилметана, в) 2,2-диметилпентана, г) 2,2-диметилпентанона-3, д) метилдипропилметана, е) этилвторбутиламин; ж) метилдиэтилизопропиламин, з) 3,4-диметил-5-этоксиоктана, и) 2-метил-3,5,5-триэтил-7-пропилдеканаль.

11. К каким классам органических соединений принадлежат вещества:



Проверь себя

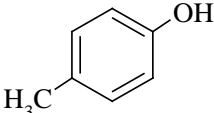
1. Установите соответствие между структурной формулой вещества и классом соединений, к которому оно принадлежит.

<i>Формула вещества</i>	<i>Класс соединений</i>
А) $C_6H_5-CH_2-CH_3$	1) алкадиены
Б) $CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-CH_3$	2) алканы
В) $CH_2=C=CH-CH_3$	3) арены
Г) $CH_3-C\equiv C-CH_3$	4) алкены
	5) алкины

2. Установите соответствие между названием вещества и классом (группой) органические соединения, к которой оно принадлежит.

<i>Название вещества</i>	<i>Класс (группа) соединений</i>
А) толуол	1) спирт
Б) 2-метил-1-бутанол	2) простой эфир
В) изопропилэтанат	3) кетон
Г) ацетон	4) альдегид
	5) сложный эфир
	6) ароматический углеводород

3. Установите соответствие между формулой вещества и его названием.

<i>Формула вещества</i>	<i>Название вещества</i>
А) CH_3CH_2CHO	1) пропаналь
Б) CH_3CH_2OH	2) хлоруксусная кислота
В) $Cl-CH_2COOH$	3) 4-броманилин
Г) 	4) 4-метилфенол
	5) этанол

4. Установите соответствие между названием вещества и формулой его гомолога.

<i>Название вещества</i>	<i>Формула гомолога</i>
А) 2-метилпропан	1) C_6H_5Cl
Б) бензол	2) $C_4H_7C_2H_5$
В) 2-хлорпентан	3) $CH_3CH(CH_3)CH_3$
Г) метилциклобутан	4) $C_6H_5CH_3$
	5) $CH_3CH(Cl)CH_2CH_3$

РАЗДЕЛ II УГЛЕВОДОРОДЫ

Углеводороды представляют собой вещества, состоящие из углерода и водорода. В зависимости от соотношения числа атомов углерода и водорода в молекуле углеводорода и характера связи между углеродными атомами их подразделяют на предельные и непредельные.

Тема 1. Алканы

1. Нахождение алканов в природе.
2. Гомология и изомерия в ряду алканов.
3. Номенклатура алканов.
4. Строение алканов. Конформеры в ряду алканов.
5. Способы получения алканов.
6. Физические свойства алканов.
7. Химические свойства алканов.
8. Практическое значение алканов.

1. Нахождение алканов в природе

Алканами называют углеводороды, отвечающие общей формуле C_nH_{2n+2} , в молекулах которых атомы углерода соединены между собой только простыми (одинарными) связями.

Алканы называют еще предельными углеводородами. Углеводороды, в молекулах которых атомы углерода максимально насыщены атомами водорода, называются *предельными*, или *парафинами*.

Предельные углеводороды широко распространены в природе. *Основными источниками алканов* в природе являются нефть и природный газ. Нефть представляет собой сложную смесь органических соединений, состоящую в основном из алканов, циклоалканов, ароматических углеводородов; алкены в нефти почти никогда не содержатся. Ее состав сильно варьируется в зависимости от месторождения. Например, алканы в очень большом количестве содержатся в пенсильванской (США), татаро-башкирской, грозненской (Россия) нефти, циклоалканы – в бакинской, в уральской нефти много ароматических углеводородов. Природный газ содержит главным образом метан, а попутный нефтяной газ – в основном метан, а также другие летучие алканы – этан, пропан, бутан, изобутан.

Твердые предельные углеводороды встречаются в виде больших залежей озокерита (горный воск, в очищенном виде называемый церезином), асфальта. Большое количество предельных углеводородов содержится в нефти.

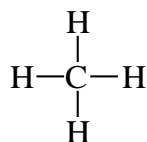
2. Гомология и изомерия в ряду алканов

Гомологический ряд – последовательность родственных органических соединений со сходными химическими свойствами и однотипным строением, отличающихся по числу групп CH_2 . Первые четыре соединения гомологического ряда предельных углеводородов имеют тривиальные (случайные) названия: метан, этан, пропан, бутан. Названия последующих членов ряда состоят из корня, обозначающего количество атомов углерода (греческого числительного) и окончания *-ан*:

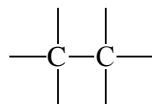
CH_4	метан	C_6H_{14}	гексан
C_2H_6	этан	C_7H_{16}	гептан
C_3H_8	пропан	C_8H_{18}	октан
C_4H_{10}	бутан	C_9H_{20}	нонан
C_5H_{12}	пентан	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	декан

Особенностью строения предельных углеводородов является то, что атомы углерода в молекулах соединяются между собой одинарными связями, а все остальные валентности атома углерода затрачиваются на соединение с водородом (насыщены водородом до предела). Связь между атомами в структурных формулах условно изображается черточками. Исходя из этих общих положений, построим структурные формулы первых членов гомологического ряда предельных углеводородов.

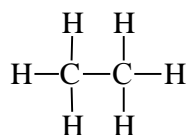
Метан содержит один атом углерода, все четыре валентности которого соединены с водородом:



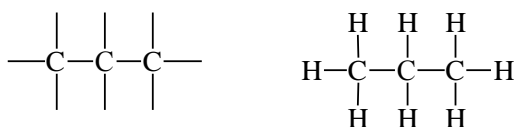
В молекулу *этана* (C_2H_6) входят два атома углерода, соединенные между собой одинарной связью. Сначала пишем эти два атома углерода, соединенные между собой, и у каждого обозначаем черточками валентности, не затраченные на связь с другими атомами:



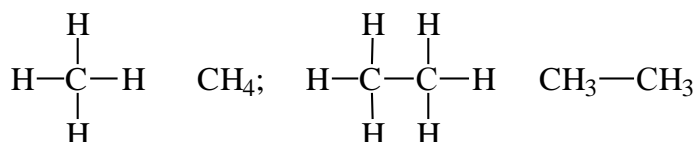
Валентности атомов углерода, не затраченные на связь друг с другом, насыщены водородом:



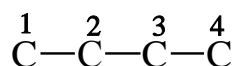
В пропане (C_3H_8) соединяются между собой три атома углерода:



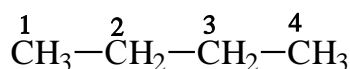
Видно, что выведенные формулы по составу отвечают эмпирическим формулам соответствующих углеводородов. Однако пользоваться такими развернутыми формулами неудобно и поэтому обычно пользуются более сокращенными структурными формулами. В таких формулах отражается последовательность связи между атомами углерода, а количество атомов водорода, связанное с углеродным атомом, проявляется суммарно:



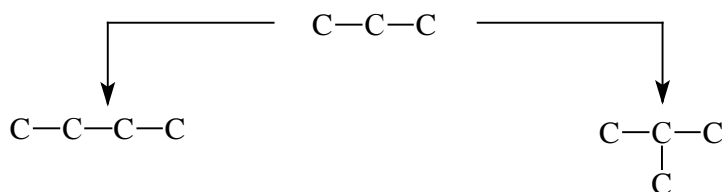
Если сразу составляют сокращенную структурную формулу, сначала пишут углеродную цепь. Например, для нормального бутана (C_4H_{10}) цепь будет состоять из четырех атомов:



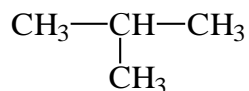
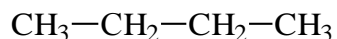
Смотрят, сколько валентностей у каждого углеродного атома затрачено на связь с другими атомами углерода. Так, у первого и четвертого атомов затрачено по одной, а у второго и третьего по две валентности. Следовательно, к первому и четвертому атомам углерода может присоединиться по три атома водорода (согласно положению о четырехвалентности углерода). Ко второму и третьему атомам углерода соответственно может присоединиться по два атома водорода. Тогда структурная формула *n*-бутана будет иметь вид:



Особое внимание следует обратить на изомерию в ряду предельных углеводородов, которая обусловлена различием в строении углеродной цепи и носит название *структурной изомерии цепи*, а именно изомерии *углеродного скелета*. У метана не может быть иного порядка связи между атомами, и он не имеет изомеров. Ясно видно, что атомы углерода в молекулах этана и пропана могут соединяться лишь только в одной последовательности (один за другим в прямую цепь). При переходе к следующему гомологу цепь увеличивается на один углеродный атом, причем этот четвертый атом может присоединяться как к крайнему атому углерода, так и к среднему, в соответствии с чем возможно образование углеродных цепей разного строения:



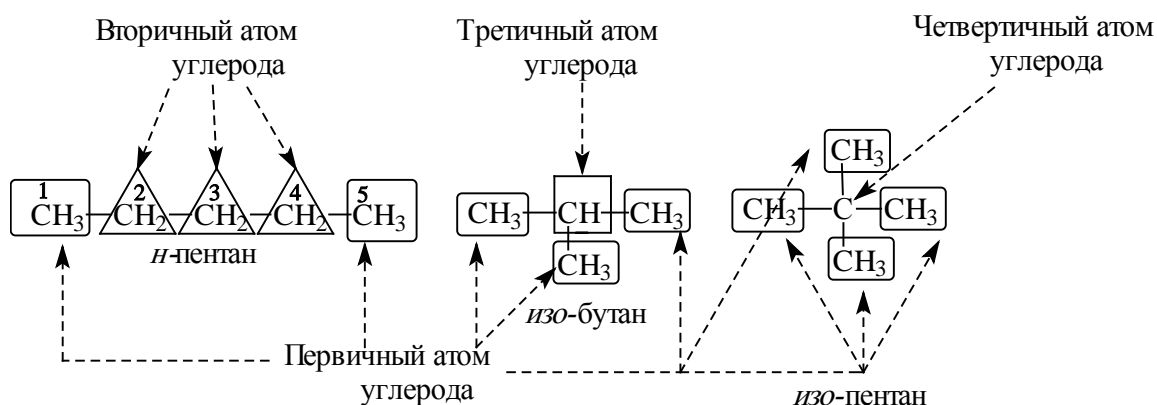
Этим цепям соответствуют углеводороды:



Таким образом, начиная с четвертого члена ряда возможно существование изомеров, отличающихся строением цепи.

Изомер с прямой цепью называют нормальным. Если цепь разветвленная, к названию углеводорода прибавляют приставку *изо-*. Тогда изомеры бутана будут иметь названия: нормальный бутан и *изо*-бутан.

Атомы углерода в молекулах органических соединений занимают неодинаковое положение. Крайние *атомы углерода* соединяются только с одним углеводным атомом и называются *первичными*. Если атом углерода связан еще с двумя углеродными атомами, он называется *вторичным*, с тремя – *третичным*, четырьмя – *четвертичным*. Не следует путать понятия «второй по счету в цепи» и «вторичный», «третий» и «третичный» и т. д. При определении характера углеродного атома (первичный, вторичный и т. д.) учитывается только количество валентностей, затраченных на связь с другими атомами углерода. Так, например, в *n*-пентане имеются два первичных, три вторичных атома углерода, в *изо*-бутане – три первичных и один третичный, а в *изо*-пентане – четыре первичных и один четвертичный атомы углерода:

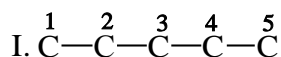


Понятие о первичных, вторичных и т. д. атомах необходимо в связи с тем, что в результате взаимного влияния атомов в молекуле атомы водорода при первичных, вторичных и третичных атомах углерода обладают различной подвижностью. В. В. Марковников установил, что при замещении атомов водорода на другие атомы или группы атомов предпочтительно замещаются связанные с наименее гидрогенизированным атомом углерода.

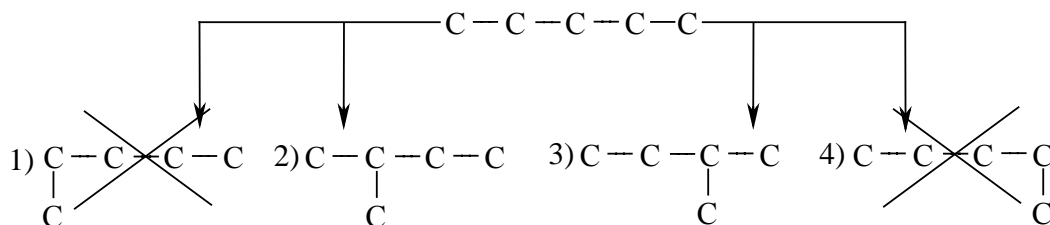
Рассмотрим методику вывода изомеров, когда пишут все возможные углеродные цепи с числом атомов углерода, соответствующим данному углеводороду, а затем заполняют оставшиеся валентности водородом. Углеводородные цепи выводят путем последовательного укорочения основной цепи и выведения углеродных атомов в боковую цепь.

Рассмотрим схему вывода изомеров на примере пентана (C_5H_{12}).

1. Сначала пишем все возможные углеродные цепи, состоящие из пяти атомов углерода. Простейшим будет способ соединения атомов в прямую цепь:



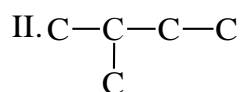
Чтобы построить следующие цепи, укоротим основную цепь на один углеродный атом, а пятый углеродный атом вводим в боковую цепь. Затем находим все возможные положения боковой цепи. Для этого последовательно перемещаем боковую цепь вдоль основной:



Первый и четвертый варианты одинаковы с изомером I, так как атомы углерода соединяются один за другим в прямую цепь и отличие здесь только в форме записи.

Чтобы исключить в дальнейшем построение и анализ лишних вариантов, следует обратить внимание на то, что *при присоединении боковых цепей к крайним углеродным атомам не образуется новых углеродных цепей. Поэтому следует рассматривать положение боковой цепи, начиная со второго и до предпоследнего углеродного атома основной цепи.*

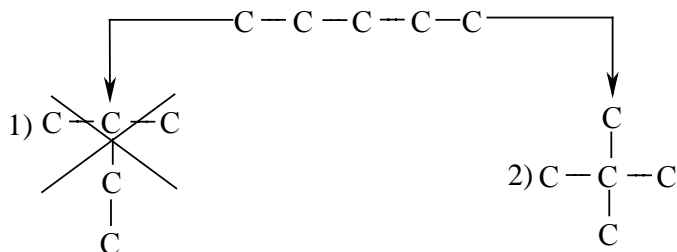
Второй вариант представляет собой новую углеродную цепь:



Третий вариант одинаков со вторым, так как боковая цепь присоединяется также ко второму от края цепи углеродному атому и при повороте на 180° цепи совпадут.

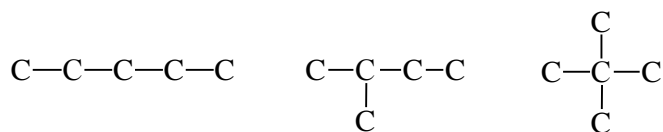
Итак, если в основной цепи будет четыре, а в боковой один атом углерода, возможен только один вариант строения углеродной цепи.

Укоротим основную цепь на два углеродных атома. Два атома, выведенные в боковую цепь, могут образовать одну боковую цепь из двух углеродных атомов или две боковые цепи по одному углеродному атому. Тогда возможны следующие варианты строения цепи:

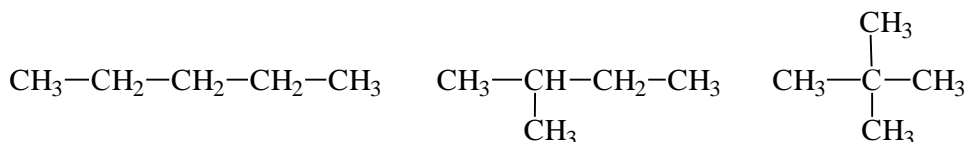


Из них новым будет второй вариант, а первый одинаков с углеродной цепью II, так как самая длинная цепь у него состоит из четырех атомов и в боковой цепи будет лишь один атом углерода.

Итак, все возможные варианты строения цепи рассмотрены и можно сделать вывод, что у пентана могут быть углеродные цепи следующего строения:



Им соответствуют углеводороды:



Для точного обозначения строения изомерных углеводородов была создана рациональная, а затем систематическая номенклатуры.

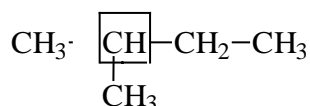
3. Номенклатура алканов

Рациональная номенклатура. По рациональной номенклатуре все углеводороды рассматриваются как производные метана, у которого один или несколько атомов водорода замещены на углеводородные радикалы.

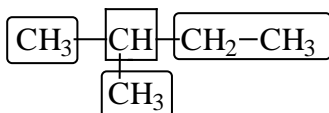
Например:



Пример. Назовите по рациональной номенклатуре следующий углеводород:



За метановый углеродный атом выбирают тот атом, который связан с большим числом атомов углерода (возьмем его в квадратную рамку). Если сравнить его с метаном, то видно, что три атома водорода замещены на углеводородные радикалы. Заклучим каждый из радикалов в овальную рамку и определим, какие это радикалы.

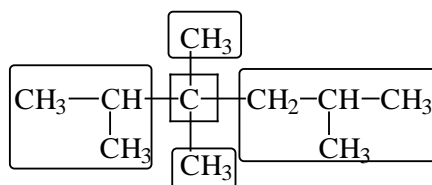


В данном случае имеется два метильных радикала и один радикал этил. При составлении названия перечисляют радикалы в порядке возрастания числа углеродных атомов, а центральный атом (метановый) называют словом метан. Если встречаются два, три или четыре одинаковых радикала, количество их обозначают соответственно приставками *ди-*, *три-*, *тетра-*.

Пользуясь этими правилами, составляют название углеводорода: *диметилэтилметан*.

При составлении названий углеводородов, стоящих в ряду после пентана, приходится иметь дело с более сложными радикалами, имеющими как нормальное, так и изостроение. Для того чтобы освоить рациональную номенклатуру не только предельных углеводородов, но и всех последующих классов органических соединений, следует с самого начала твердо знать строение и название радикалов первых пяти членов гомологического ряда метана (табл. 6) и уметь определять их в формулах предельных углеводородов.

Составим название углеводорода, в молекуле которого можно выделить радикалы более сложного строения:



С центральным (метановым) атомом углерода здесь связаны четыре радикала и название будет следующим:

диметил-*изо*-пропил-*изо*-бутилметан.

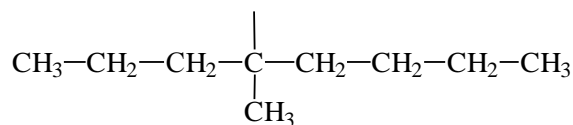
Студенту необходимо уметь решать и обратную задачу, то есть составлять структурную формулу углеводорода по его рациональному названию.

Пример. Составьте структурную формулу метилпропилбутилметана.

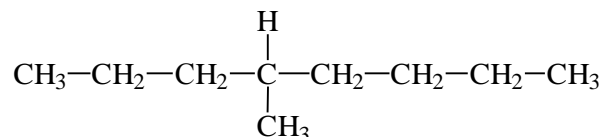
Начинают составление формулы с основы, то есть с метанового углеродного атома:



Затем согласно названию присоединяют соответствующие радикалы, в данном случае метил, пропил и бутил:



Четвертую валентность заполняют водородом:



Недостатком рациональной номенклатуры является невозможность построения названий у сложных соединений. В этих случаях углеводороды называют по систематической номенклатуре.

Строение и названия некоторых алкильных радикалов

Брутто-формула углеводорода	Формула родоначального изомера	Формула радикала	Название радикала
CH_4	CH_4	CH_3-	Метил
C_2H_6	CH_3-CH_3	CH_3-CH_2-	Этил
C_3H_8	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	Пропил
		$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Изо-пропил (втор-пропил)
C_4H_{10}	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	Бутил
		$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Втор-бутил
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Изо-бутил
		$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Трет-бутил
C_5H_{12}	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	Пентил
		$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Втор-пентил
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Изо-пенил
		$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Трет-пентил
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Неопентил

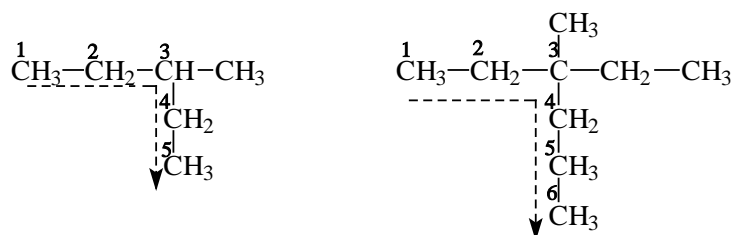
Систематическая номенклатура. Первичный вариант систематической номенклатуры был принят в 1892 году на Международном химическом конгрессе в Женеве. В дальнейшем принципы Женевской номенклатуры получили развитие в Льежских правилах (1930), а затем и в современной номенклатуре, разрабатываемой Международным союзом теоретической и прикладной химии ИЮПАК.

При построении названий по этой номенклатуре используют следующие правила:

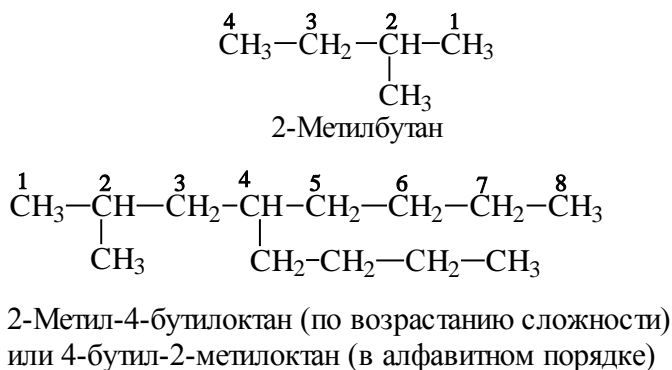
1. В молекуле находят родовую структуру (самую длинную углеродную цепь). Если имеется несколько одинаковых по длине цепей, то выбирают самую разветвленную (с наибольшим числом алкильных радикалов). Эту цепь рассматривают как главную.

2. Главную цепь нумеруют с конца, к которому ближе углеводородный радикал (заместитель). При выборе главной цепи необходимо уметь просчитать все возможные варианты цепей и выбрать самую длинную. Причем это может быть цепь, не обязательно записанная горизонтально.

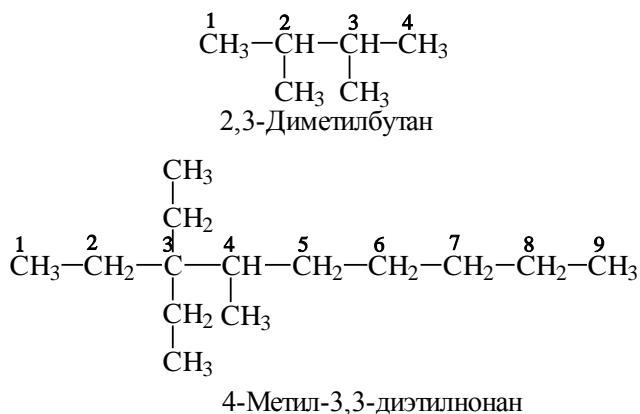
Например:



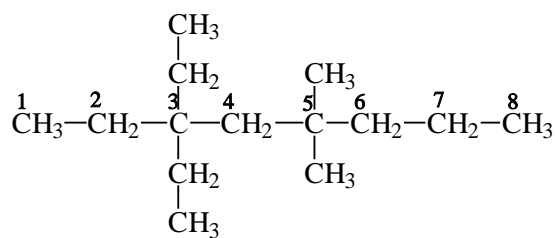
3. Части углеводородного скелета, которые не вошли в главную цепь рассматривают как заместители. Названия заместителей ставят перед названием главной цепи (префикс), цифрой указывая атом углерода главной цепи, у которого находится данный заместитель. Названия боковых цепей располагают в алфавитном порядке (в русской номенклатуре часто заместители располагают в порядке возрастания сложности):



4. Если в главной цепи присоединены одинаковые радикалы, то ставят умножающие префиксы: *ди-*, *три-*, *тетра-* и т. д. При этом следует иметь в виду, что они не учитываются при размещении боковых радикалов в алфавитном порядке:

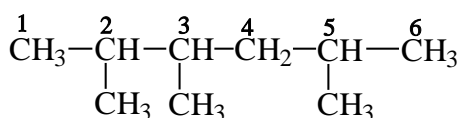


Число цифр должно быть равно числу боковых цепей, даже если заместители находятся при одном атоме углерода:



5,5-Диметил-3,3-диэтилоктан

5. При наличии нескольких заместителей нумерацию главной цепи проводят так, чтобы цифры, указывающие положение боковых цепей, были наименьшими:



2,3,5-Триметилгексан (но не 2,4,5-триметилгексан)

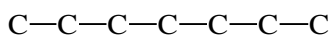
Таким образом, общая схема названия алкана имеет следующий вид:

Локант	Префикс	Корень	Суффикс
Цифры, указывающие положение заместителя	Алкильные радикалы (заместители)	Родовая структура (главная углеводородная цепь)	-ан

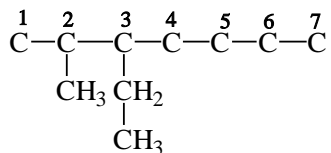
Студент должен уметь построить структурную формулу по названию, данному по номенклатуре ИЮПАК.

Пример. Написать структурную формулу 2-метил-3-этилгептана.

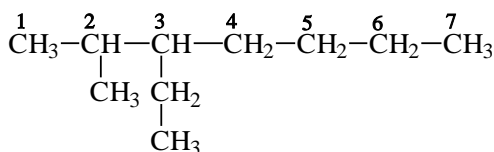
Начинаем с построения главной цепи. Согласно названию она состоит из семи атомов углерода:



Нумеруем цепь и расставляем боковые цепи согласно их положению. При втором атоме стоит метил, а при третьем – этил:

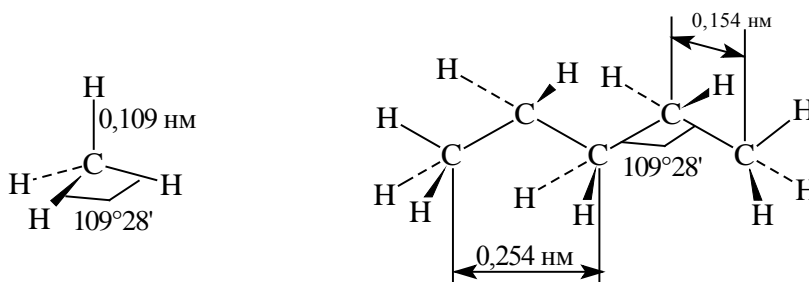


Заполняем свободные валентности атомов углерода атомами водорода:



4. Строение алканов. Конформеры в ряду алканов

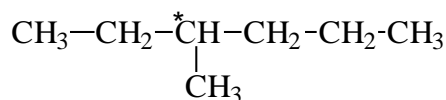
О пространственном строении алканов можно судить по данным рентгеноструктурного анализа и электронографии. Молекула метана представляет собой тетраэдр, в вершинах которого находятся водородные атомы. Соответствующие углы между связями являются тетраэдрическими и равны $109^{\circ}28'$. Молекулы *n*-алканов с большим числом углеродных атомов имеют зигзагообразное строение, при этом углеродные атомы находятся с небольшими отклонениями в одной плоскости. Длина σ -связи между атомами углерода 0,154 нм (1,54 А); энергия связи 83,6 ккал/моль; σ -связь прочная, химически инертная:



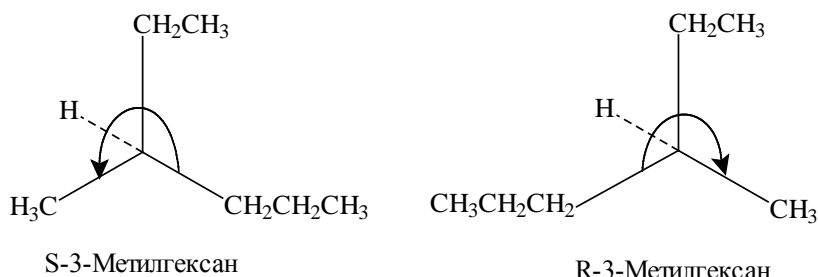
Установление тетраэдрического строения молекулы метана с четырьмя одинаковыми связями С–Н привело к гипотезе о sp^3 -гибридизации углеродного атома (повторите тему «Теория направленных валентностей. Гибридизация орбиталей»). Четыре связи С–Н являются σ -связями, которые образуются при взаимодействии sp^3 -гибридных орбиталей углеродного атома и $1s$ -орбиталей четырех водородных атомов.

В молекулах алканов с несколькими углеродными атомами имеются не только σ -связи С–Н, но и σ -связи С–С. Взаимодействие между связями С–С и С–Н является минимальным, валентные электроны локализованы в определенных связях.

Алканы могут быть хиральными, например 3-метилгексан содержит асимметрический атом углерода с четырьмя различными заместителями:



3-Метилгексан



S-3-Метилгексан

R-3-Метилгексан

Каждый энантиомер имеет свою *абсолютную конфигурацию* молекулы, то есть пространственное расположение заместителей вокруг хирального элемента. Имеется специальная система обозначения абсолютных конфигу-

раций энантиомеров, *R*, *S*-номенклатура, которая была рассмотрена в теме «Стереохимия».

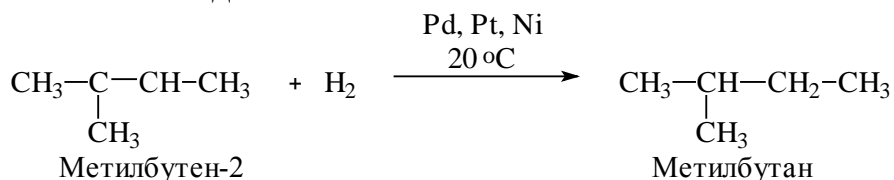
В углеводородах вокруг связей С–С легко происходит вращение, поэтому существуют различные формы молекулы, отличающиеся расположением атомов в пространстве, то есть различие конформации. *Конформациями молекулы, определенной конфигурации называются состояния молекулы с различным расположением ее атомов в пространстве, возникающие в результате вращения вокруг связей.* Конформации различаются между собой стабильностью. Более стабильные конформации, которые фиксируются физико-химическими методами, называются *конформерами*. Конформер – это молекула в конформации, в которую ее атомы самопроизвольно возвращаются после небольших сдвигов. Наиболее стабильными конформациями являются те, в которых межатомное отталкивание наименьшее. Их называют *заторможенными конформациями*. Наоборот, конформации, где атомы располагаются близко (в случае алканов атомы водорода), являются нестабильными и называются *заслоненными*. Фактически различные конформации находятся в динамическом равновесии, и возможность перехода одной заторможенной конформации в другую через заслоненную конформацию определяется *барьером вращения*. Для изображения процесса вращения по связи С–С очень удобно пользоваться двумерными изображениями соединений, которые предложил М. Ньюмен (1955). Так называемые *проекции Ньюмена* получают, рассматривая соединение вдоль соответствующей связи С–С (см. тему «Стереохимия»).

5. Способы получения алканов

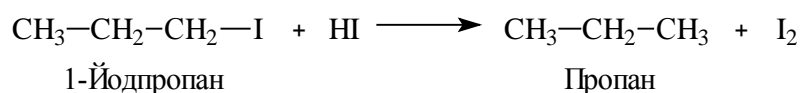
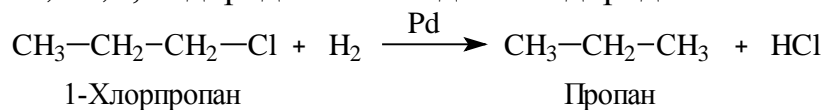
Синтетические способы получения предельных углеводородов подразделяют на две группы.

1. Синтезы с сохранением углеродного скелета

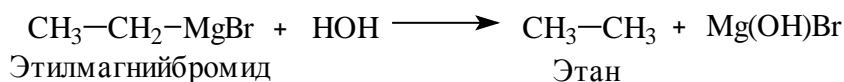
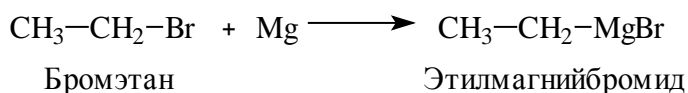
1. Восстановление непредельных углеводородов молекулярным водородом. При обычной температуре эта реакция идет в присутствии катализаторов – платины или палладия:



2. Восстановление галоидных производных предельных углеводородов $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{X}$, где $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$, водородом или йодистоводородной кислотой:



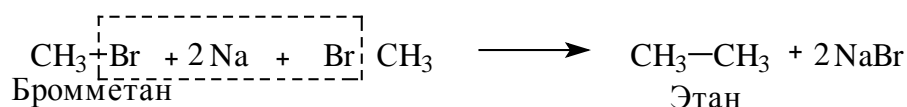
3. Гидролиз магнийорганических соединений:



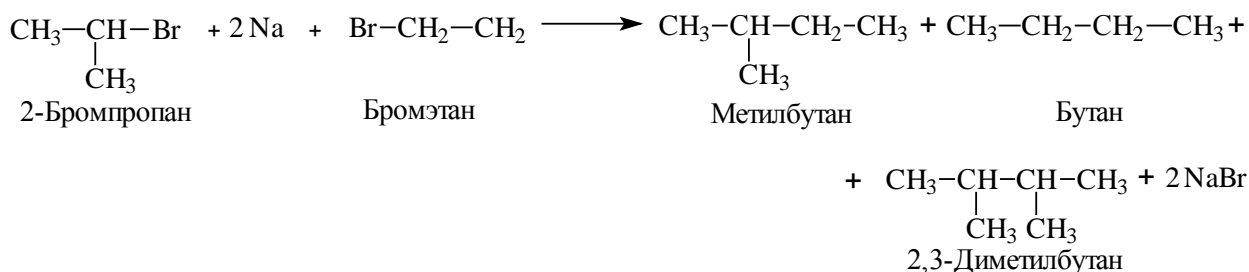
Как видно из приведенных примеров уравнений реакций, галоидный алкил должен иметь то же количество углеродных атомов, какое имеет углеводород. Кроме того, углеродный скелет галоидного алкила должен быть абсолютно сходным с углеродным скелетом углеводорода.

II. Синтезы с изменением углеродного скелета – реакции, при которых получаемые углеводороды содержат больше углеродных атомов, чем в каждом из исходных продуктов.

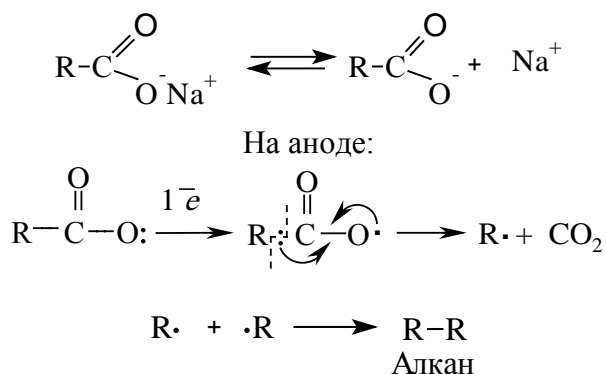
1. Реакция Вюрца. Сущность реакции состоит во взаимодействии галогидных алкилов с металлическим натрием; при этом образуется соль – галогенид натрия и углеводород:



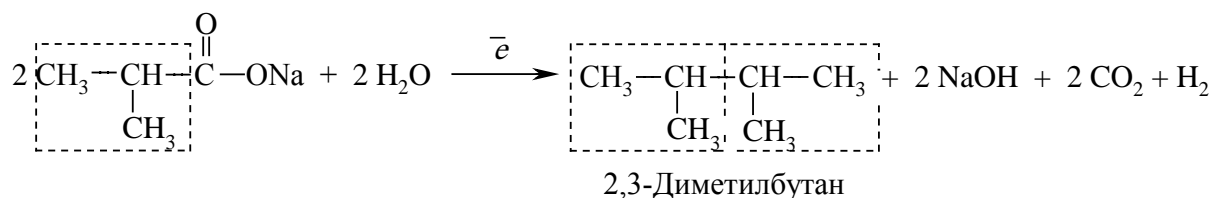
Если в данную реакцию вводится два различных галоидных производных, то реакция будет протекать по трем направлениям. В результате образуется смесь углеводородов. Например:



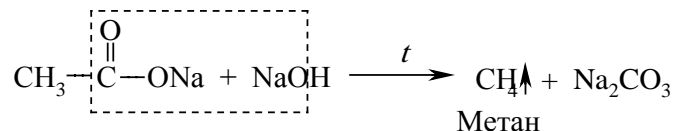
2. Реакция Кольбе – электролиз солей карбоновых кислот. Это реакция электрохимического окисления карбоновых кислот или их солей, сопровождающаяся декарбоксилированием. Образующиеся при диссоциации анионы кислот отдают на аноде электрон и распадаются с образованием CO_2 и свободных радикалов, которые объединяются в алканы:



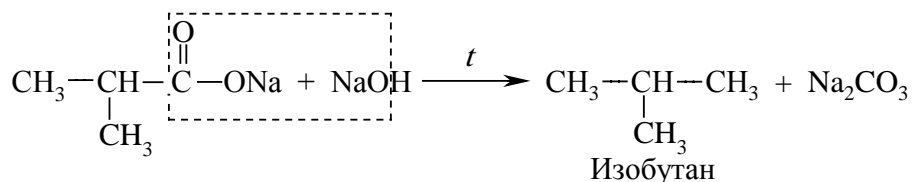
Например,



Реакции, идущие с укорочением углеродной цепи. Сплавление натриевых солей карбоновых кислот со щелочью.



При этом соль должна содержать *на один* углеродный атом *больше*, чем углеводород. Например, для получения изобутана надо взять соль такого строения:



6. Физические свойства алканов

При изучении физических свойств следует обратить внимание на закономерное изменение физических свойств в гомологическом ряду по мере увеличения молекулярного веса. Физические константы отдельных членов ряда заучивать не следует, они всегда имеются в справочниках. Однако агрегатное состояние веществ необходимо знать.

Слабостью межмолекулярных взаимодействий обусловлены: высокая летучесть и испаряемость низших алканов, очень низкая температура плавления (табл. 7).

Очевидно закономерное влияние молекулярной массы алканов на температуры плавления и кипения, на плотность, которая даже у полиэтилена и полипропилена, тем не менее, остается меньше единицы. Разветвления цепи, уменьшая межмолекулярные взаимодействия и делая более рыхлой упаковку молекулярной кристаллической решетки, закономерно снижают по сравнению с нормальными (неразветвленными) изомерами температуры кипения, плавления и плотность. Первые четыре члена гомологического ряда алканов в нормальных условиях являются газами, от пентана до пентадекана – жидкостями, начиная с гексадекана – твердые вещества. Для бытовых целей обычно используют пропан-бутановую смесь, которая легко сжижается при небольших давлениях. Газообразные и твердые алканы не имеют запаха, жидкие имеют характерный бензино-керосиновый запах. Запах бытового газа связан с очень малыми добавками серосодержащих соединений, которые специально вводят для обнаружения утечки газа. Высокая летучесть и испаряемость жидких алканов приводит к образованию взрывоопасных концен-

траций их паров в закрытых помещениях, о чем необходимо всегда помнить для создания безопасных условий труда в таких помещениях.

Таблица 7

Физические свойства алканов

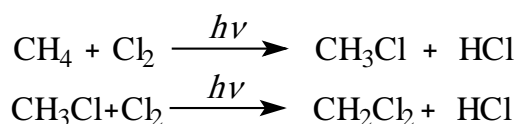
Название	Молекулярная масса	Формула	Температура, °C		Плотность, D_4^{20}
			плавления	кипения	
Метан	16	CH_4	-182,5	-161,5	0,415
Этан	30	CH_3-CH_3	-183,3	-88,6	0,546
Пропан	44	$CH_3CH_2CH_3$	-187,7	-42,1	0,501
Бутан	58	$CH_3(CH_2)_2CH_3$	-138,3	-0,5	0,579
Изобутан	58	$CH_3CH(CH_3)CH_3$	-159,6	-11,7	0,557
Пентаи	72	$CH_3(CH_2)_3CH_3$	-129,7	36,1	0,626
Изопентан	72	$CH_3CH(CH_3)CH_2CH_3$	-159,9	27,9	0,620
Гексан	86	$CH_3(CH_2)_4CH_3$	-95,3	68,7	0,660
Гептан	100	$CH_3(CH_2)_5CH_3$	-90,6	96,4	0,684
Октан	114	$CH_3(CH_2)_6CH_3$	-56,8	125,1	0,702
Изооктан	114	$CH_3C(CH_3)_2CH_2CH(CH_3)_2$	-107,4	99,2	0,692
Нонан	128	$CH_3(CH_2)_7CH_3$	-53,5	150,8	0,718
Декан	142	$CH_3(CH_2)_8CH_3$	-29,7	174,1	0,730
Пентадекан	212	$CH_3(CH_2)_{13}CH_3$	9,9	270,6	0,768
Эйкозан	282	$CH_3(CH_2)_{18}CH_3$	36,8	342,7	0,789
Триаконтан	422	$CH_3(CH_2)_{28}CH_3$	65,8	446,4	0,810
Гектан	1402	$CH_3(CH_2)_{98}CH_3$	115,2	—	—

7. Химические свойства алканов

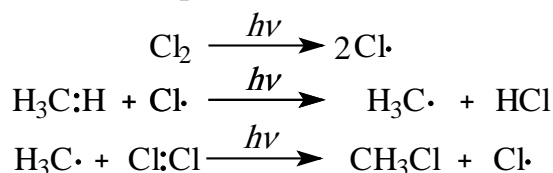
При обычной температуре предельные углеводороды, особенно нормального строения, малоактивны, поэтому они и получили название парафины (от лат. *parum affinis* – малое сродство). Окислители, серная кислота и другие активные реагенты при обычной температуре не действуют на предельные углеводороды. Вместе с тем известны многочисленные реакции, в которые активно вступают предельные углеводороды. Большинство из них лежит в основе важных промышленных синтезов. Приведем лишь основные из этих реакций.

1. Реакции радикального замещения

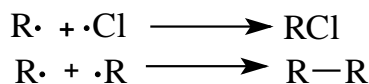
Галогенирование алканов. Алканы очень активно взаимодействуют с фтором, реакция с хлором происходит при освещении. Взаимодействие с бромом осуществляется только при освещении и нагревании. Йод с алканами не реагирует. С хлором алканы (метан, этан, пропан и др.) при обычной температуре и в темноте не реагируют. Напротив, при освещении солнечным светом или еще лучше УФ-лучами начинается бурная реакция, иногда заканчивающаяся взрывом. В такой реакции из метана образуются хлорированные метаны с различным числом атомов хлора:



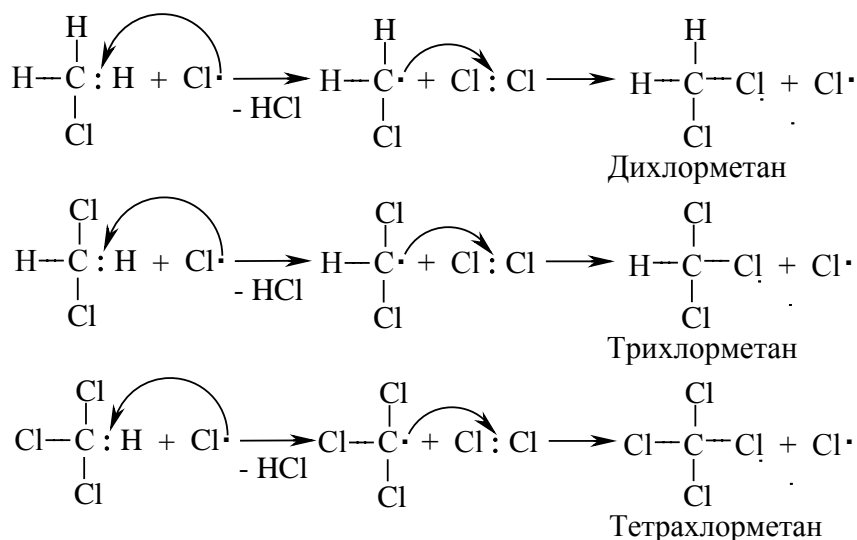
Под действием света молекулы хлора активируются и распадаются на свободные радикалы $\text{Cl}\cdot$. Атомы хлора обладают большим сродством к электрону и способны отрывать атом водорода от алкана с образованием свободного алкильного радикала. Алкильный радикал, в свою очередь, реагирует с молекулой хлора, отрывает атом хлора и образует хлоралкан. В реакционной среде опять образуется радикал хлора:



На каждой ступени реакции генерируется свободный радикал, который служит продолжателем реакции. Такие реакции называются *цепными реакциями*. После инициирования реакции возникает цепной процесс, который прекращается только после исчезновения всех активных свободных радикалов. Цепи «обрываются» в результате рекомбинации (димеризации) свободных радикалов:



В реакции метана с хлором могут образоваться также ди-, три- и тетрахлорметаны:



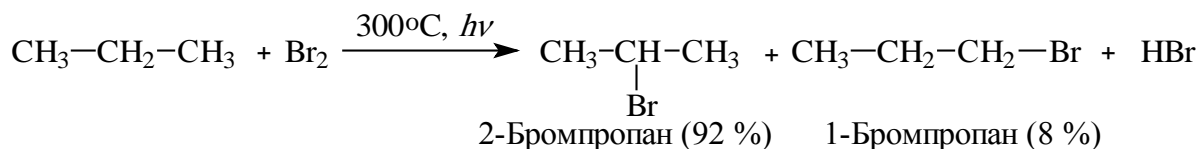
Реакционная способность алканов, начиная с метана, при переходе на неразветвленные и особенно разветвленные алканы увеличивается. Это относится в одинаковой мере к реакциям радикального замещения, реакциям дегидрирования, крекинга. Это может быть объяснено, с одной стороны, некоторым усилением электронодонорных свойств при увеличении числа σ -связей, а с другой – уменьшением энергии диссоциации связей C-H и C-C при увеличении длины цепи и ее разветвленности.

В реакциях радикального замещения и термического расщепления промежуточными частицами являются свободные алкильные радикалы. Наименьшую стабильность имеют свободные радикалы $\text{CH}_3\cdot$ и $\text{CH}_3\text{CH}_2\cdot$. Разветвленные свободные радикалы более стабильны, что объясняется пространственными эффектами и небольшой делокализацией неспаренного электрона. При этом третичные радикалы стабильнее вторичных.

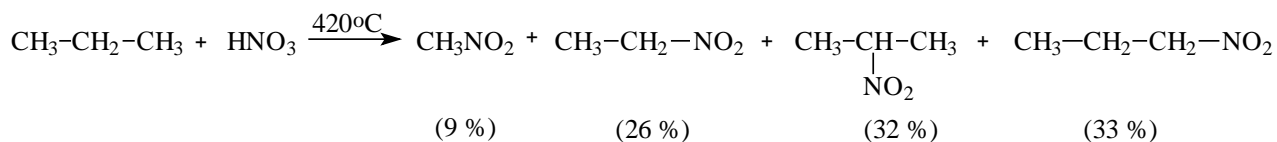


Таким образом, реакции со свободнорадикальным механизмом должны протекать преимущественно у третичного углеродного атома алкана или у вторичного, то есть реакции могут быть *региоселективными*. Региоселективной называется реакция, в которой химические изменения происходят преимущественно в одной из нескольких возможных положений в молекуле.

В реакциях алканов строго это не соблюдается. Региоселективность (избирательность) зависит от активности реагента и скорости реакции. Чем активнее реагент и больше скорость реакции, тем меньше региоселективность. Так, при фторировании получают полифторпроизводные. Реакция бромирования более региоселективна, чем хлорирование.

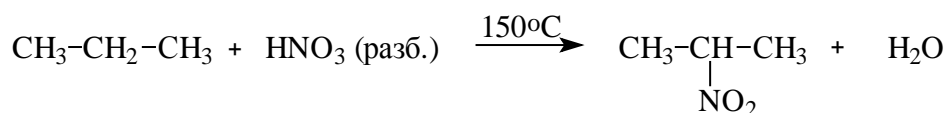


Нитрование. Нитрование в газовой фазе разработано Х. Гессом (1930). Пары алкана и азотной кислоты в специальных реакторах кратковременно (0,2–2 с) нагревают до 420–480 °С и быстро охлаждают. Из метана образуется нитрометан. При нитровании этана, пропана или бутанов происходит разрыв связей С–С и образуется смесь нитроалканов, которая разделяется перегонкой:



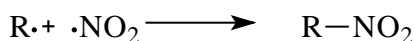
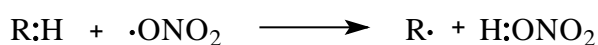
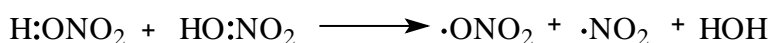
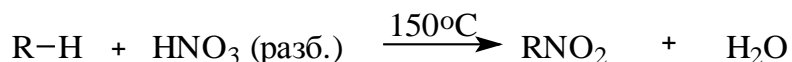
Реакция нитрования разбавленной азотной кислотой при нагревании (120–130 °С) в запаянных трубках открыта М. И. Коноваловым в 1889 году. Он также подметил интересную и важную закономерность: более активно азотная кислота реагирует с углеводородами, содержащими третичный атом углерода. Более энергично реакция протекает с углеводородами нормального

строения, причем нитрогруппа замещает водород при вторичном углеродном атоме:

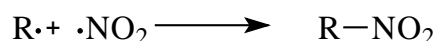
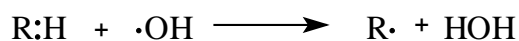
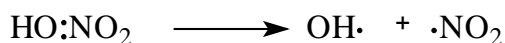


В настоящее время реакцию нитрования в промышленности в больших масштабах проводят при 150–475 °С.

Реакция идет по свободнорадикальному механизму (концентрация азотной кислоты изменяется в пределах 40–70 %):

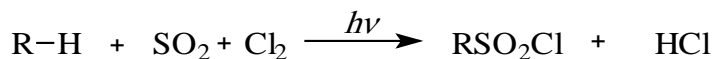


В более концентрированной азотной кислоте (60–70 %) источником радикала NO₂ может быть и разложение молекулы HNO₃.

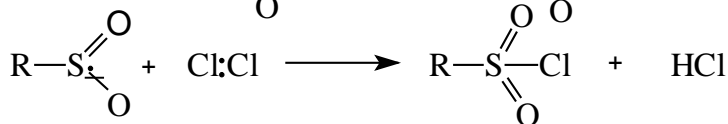
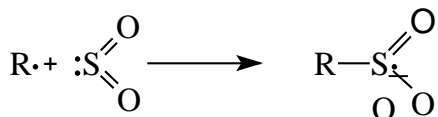
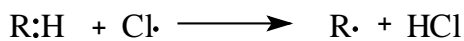
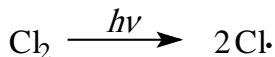


Сульфохлорирование. При обычной температуре серная кислота не действует на предельные углеводороды. При слабом нагревании реагирует только дымящая серная кислота, причем предпочтительно с углеводородами с разветвленной цепью. Продуктом реакции является сульфокислота. (Группа –SO₃H называется сульфогруппой.)

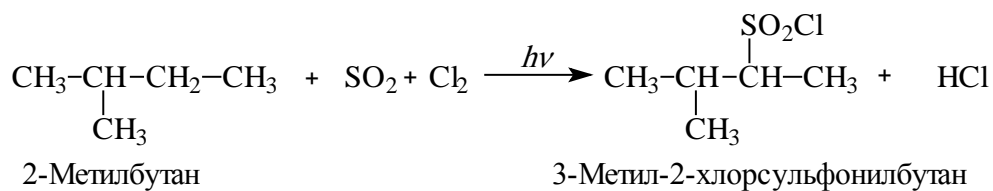
Практическое значение имеют хлорангидриды сульфокислот (C₁₀–C₁₂). Их получают пропусканием равномолекулярной смеси сернистого газа и хлора под действием фиолетового и ультрафиолетового света (ртутные лампы) в керосиновую фракцию нефти, содержащую в основном углеводороды нормального строения – реакция сульфохлорирования.



Ниже показана последовательность элементарных стадий:

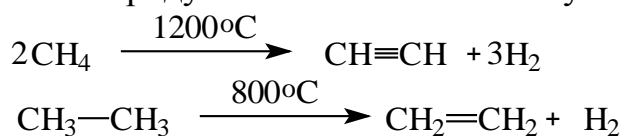


Особенностью данной реакции является тот факт, что при наличии в молекуле углеводорода первичных, вторичных и третичных атомов углерода замещению не подвергаются атомы при третичном углеродном атоме. Предположительно причиной такой особенности реакции является пространственная затрудненность объемистого реагента к третичному атому углерода.

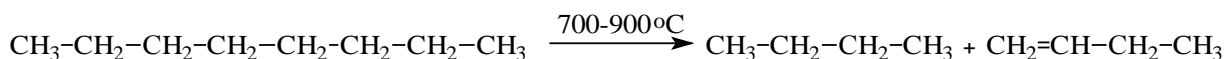


2. Действие высоких температур

Термолиз алканов также имеет радикальную природу, но протекает с образованием различных продуктов в зависимости от условий.



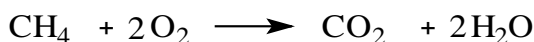
При действии высоких температур на предельные углеводороды во всех случаях происходит расщепление молекул, то есть разрыв некоторых углерод–углеродных связей. В результате образуются предельные и непредельные низкомолекулярные углеводороды. Реакцию расщепления углеводородов, проводимую при температуре 700–900 °С, называют *крекингом* (*to crack* – расщепляться, трескаться, раскалываться, разрушаться).



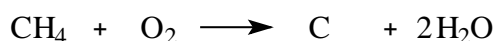
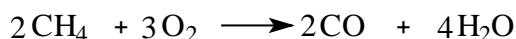
3. Окисление

Кислород и сильные окислители (хромовая кислота и перманганат) при обыкновенной температуре не действуют на парафины. Сильные окислители при высокой температуре расщепляют молекулу и окисляют до кислот с меньшим числом углеродных атомов.

Окисление алканов также имеет радикальный механизм и может быть *полным* (с образованием диоксида углерода и воды):



или *частичным* (с образованием СО или элементарного углерода):



8. Практическое значение алканов

Алканы имеют огромное значение. *Метан* используется в качестве топлива, сырья для производства формальдегида, муравьиной кислоты, фреонов, растворителей (CHCl_3 , CH_2Cl_2 , CCl_4) и пластмасс. *Этан* – сырье для

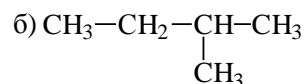
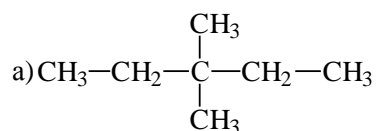
производства этилена и пропилена. *Пропан* и *бутан* – топливо, сырье для получения пропена и бутена и полимеров на их основе. Жидкие углеводороды C_5H_{12} , $C_{16}H_{34}$ используются в качестве моторного топлива – бензина, керосина, лигроина. Высшие углеводороды применяются в качестве дизельного топлива и смазочного масла.

Качество моторного топлива для автомобилей оценивается октановым числом. *Октановое число* – это показатель устойчивости топлива при высоких степенях сжатия. Оно определяется по стандартной шкале, где количество одного из изомеров октана (2,2,4-триметилпентана) принято за 100 %, а *n*-гептана – за нуль. Смешивая изоктан и *n*-гептан в различной пропорции, можно получить топливо с любым октановым числом. Так, например, состав автомобильного бензина Аи-92 аналогичен смеси 92 % октана и 8 % *n*-гептана.

Для ракетных двигателей, наоборот, ценны топлива с нормальной цепью углеродных атомов, обладающих низкой температурой воспламенения. Эту характеристику оценивают *цетановым числом*. Цетановое число гексадекана $C_{16}H_{34}$ принято за 100 %, а 1-метилнафталина – за нуль.

Вопросы и упражнения

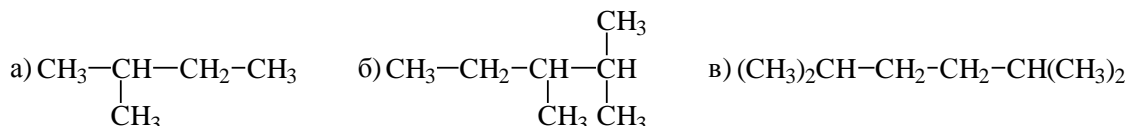
1. Почему углеводороды с общей формулой C_nH_{2n+2} называются предельными? Какие еще названия приняты для этого класса углеводородов?
2. Что такое гомологический ряд и гомологическая разность? По какому признаку объединяют вещества в гомологические ряды?
3. Что такое радикал? Каким образом составляются названия радикалов предельных углеводородов?
4. Чем обусловлено появление изомеров у предельных углеводородов? Какой это вид изомерии?
5. Какие углеродные атомы называются первичными, вторичными, третичными, четвертичными?
6. Каковы правила называния предельных углеводородов по рациональной номенклатуре? В чем недостатки рациональной номенклатуры?
7. Каковы правила называния предельных углеводородов по систематической номенклатуре? В чем преимущества систематической номенклатуры по сравнению с рациональной номенклатурой и историческими (тривиальными) названиями.
8. Укажите способы получения предельных углеводородов.
9. Каково электронное строение одинарной связи?
10. Какие типы химических реакций характерны для предельных углеводородов?
11. Какие из следующих углеводородов: C_5H_{12} , C_7H_{14} , C_8H_{18} , $C_{10}H_{22}$, $C_{22}H_{44}$, C_2H_2 , C_6H_6 , C_8H_6 являются предельными?
12. Укажите, какое число первичных, вторичных, третичных и четвертичных атомов углерода содержится в соединениях, имеющих формулы:



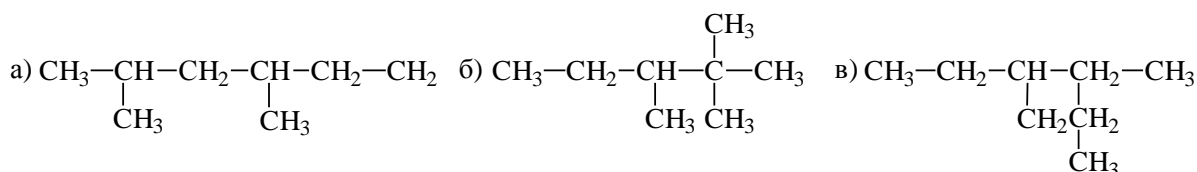
13. Напишите структурные формулы:

а) триметилэтилметана, б) диметилизопропилметана, в) метилдиэтилметана, г) изобутана, д) метилдипропилметана, е) этилвторбутилметана; ж) метилдиэтилизопропилметана. Назовите их по систематической номенклатуре.

14. Назовите углеводороды по рациональной номенклатуре:



15. Назовите по систематической и рациональной номенклатурам следующие соединения:



16. Напишите структурные формулы: а) 2,2-диметилпентана, б) 2-метил-3-этилгексана, в) 2-метил-4-этилгептана, г) 3,3-диметил-5-пропилнонана, д) 3,3,6-триметил-5-этилоктана, е) 2,2-диметилбутана (неогексан), ж) 2,2,4-триметилпентана, з) 3,4-диметил-5-этилоктана, и) 2-метил-3,5,5-триэтил-7-пропилдекана. Назовите их по рациональной номенклатуре.

17. Напишите структурные формулы всех возможных изомеров а) гексана, б) гептана. Назовите их по систематической и рациональной номенклатурам.

18. Сколько предельных конформаций у молекулы а) бутана, б) пропана, в) 2,2,3,3-тетраметилбутана? Изобразите их виде проекций Ньюмана? Отметьте наиболее устойчивые из них.

19. С точки зрения молекулярно-орбитальной теории образования химической связи изобразить строение метана, этана, пропана, метилпропана, 2,2,3-триметилбутана. Тип гибридизации атомов углерода в алканах, валентные углы, характер связей.

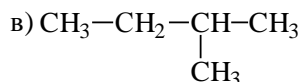
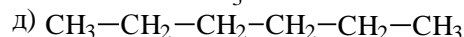
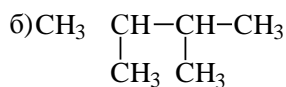
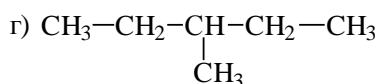
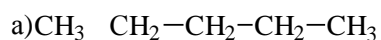
20. Назовите углеводороды, получающиеся при сплавлении с едким натром следующих натриевых солей карбоновых кислот:



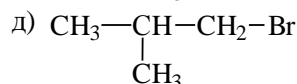
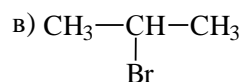
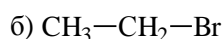
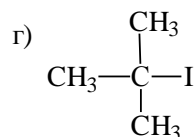
21. Соль какой карбоновой кислоты надо сплавить со щелочью, чтобы получить бутан? Написать ее структурную формулу.

22. Получите всеми известными вам способами: а) пропан, б) изобутан, в) 2-метилбутан, г) *n*-гексан.

23. Какие из данных углеводородов можно получить в реакции Вюрца без побочных реакций?



24. Какие из следующих галоидных производных необходимо взять для получения диметилэтилметана, 2,2-диметилпропана и 2,5-диметилгексана?



25. Получите по реакции Вюрца 2-метилбутан.

26. Напишите уравнения реакций взаимодействия следующих галоидных производных с натрием и назовите полученные соединения:

а) йодистый метил;

б) 2-бромпропан + бромистый этил;

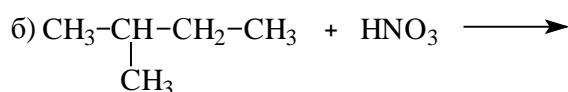
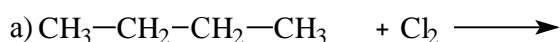
в) хлористый пропил + хлористый изопропил;

г) вторичный бромистый бутил;

д) бромистый изобутил + бромистый метил;

е) третичный йодистый изобутил + йодистый этил.

27. Закончите следующие уравнения химических реакций и укажите условия их протекания:



28. Напишите структурные формулы монохлорпроизводных, которые могут образоваться при хлорировании этана, пропана, изобутана.

29. Написать уравнения реакций нитрования бутана по Коновалову. Назовите полученные вещества.

30. Какой из изомерных пентанов легче нитруется? Расположите их по убывающей активности. Напишите уравнения реакций нитрования.

31. Напишите структурные формулы изомерных моносulfoxлоридов нормального пентана.

32. При фотохимическом sulfoxлорировании *n*-гептана хлором и сернистым газом (в условиях введения одной группы $-\text{SO}_2\text{Cl}$) образуется смесь первичного и вторичных моносulfoxлоридов. Напишите схемы реакций sulfoxлорирования за счет метильной и одной метиленовой группы.

33. Осуществить превращения:

7. Укажите наиболее вероятный продукт монобромирования 2,2,3-триметилбутана:

- а) 2-бром-2,3,3-триметилбутан,
- б) 1-бром-2,2,3-триметилбутан,
- в) 1-бром-2,3,3-триметилбутан,
- г) 2-бром-2,2,3-триметилбутан.

Тема 2. Алкены

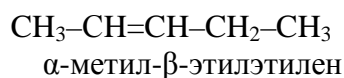
1. Нахождение алкенов в природе.
2. Номенклатура алкенов.
3. Изомерия в ряду алкенов.
4. Способы получения алкенов.
5. Строение алкенов. Природа двойной связи.
6. Физические свойства алкенов.
7. Химические свойства алкенов.
8. Практическое значение алкенов.

1. Нахождение алкенов в природе

Родоначальник гомологического ряда алкенов – *этилен* – присутствует в соках плодово-ягодных растений, является ростовым гормоном, контролирует созревание фруктов и появление у них окраски. Этилен и пропилен образуются при бактериальном разложении органических остатков в анаэробных условиях. В составе нефти олефинов встречается очень мало, однако, в канадской нефти их содержится значительное количество.

2. Номенклатура алкенов

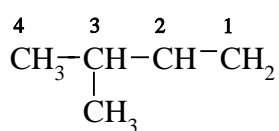
Рациональная номенклатура. В рациональной номенклатуре алкен рассматривают как алкилзамещенный этилен, обозначая положения заместителей символами α и β .



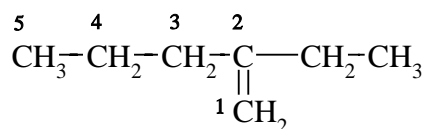
Строение и названия некоторых алкильных радикалов

Брутто-формула углеводорода	Формула родоначального изомера	Формула радикала	Название радикала
C_2H_4	$CH_2 = CH_2$	$CH_2 = CH-$	Винил
		$H_2C = C <$	Этенилиден
		$-CH = CH-$	Этенилен
C_3H_6	$CH_3-CH = CH_2$	$CH_3-CH = CH-$	Пропилен
		$H_2C = \underset{\begin{array}{c} \\ CH_3 \end{array}}{C} -$	Изо-пропилен
		$CH_3-CH = CH-$	Алил

Систематическая номенклатура. По номенклатуре ИЮПАК названия этиленовых углеводородов производятся от названий парафиновых углеводородов, с изменением окончания *ан* на частицу *ен* и с приставкой цифры, указывающей, после какого по счету от начала главной цепи атома углерода находится двойная связь. При этом подразумевается, что главная цепь включает двойную связь, даже если она в результате этого окажется не самой длинной. Если в молекуле можно выделить несколько цепей, включающих двойную связь, то за главную принимается самая длинная из них. Положение и названия заместителей указывают перед основой названия, а положения двойной связи в цепи – после. При составлении названия органического соединения двойная связь имеет приоритет перед алкильными группами. Например:



3-метилбутен-1



2-этилпентен-1

3. Изомерия в ряду алкенов

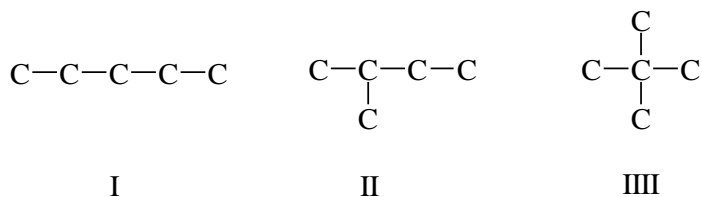
Алкены – углеводороды, содержащие двойную связь $C=C$ и соответствующие формуле C_nH_{2n} с открытой цепью, содержащие одну двойную связь. Простейшим углеводородом этого ряда является этилен $CH_2=CH_2$.

Структурная изомерия. Для алкенов содержащих четыре и более углеродов характерна *структурная изомерия*:

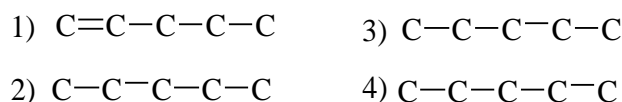
- изомерия углеродного скелета,
- положения кратной связи,
- межклассовая изомерия.

Рассмотрим вывод формул изомеров этиленового углеводорода, имеющего состав C_5H_{10} . Углеводородные цепи из пяти атомов углерода имеют

следующее строение:



Находим все возможные положения двойной связи в цепи I:

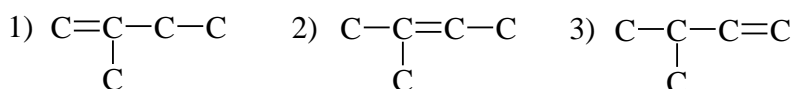


Первая и четвертая цепи одинаковы, так как при повороте на 180° они совпадут. То же можно сказать о второй и третьей цепях.

Следовательно, двойная связь может занимать два положения:

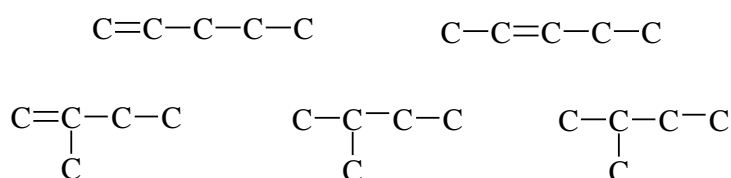


Находим все возможные положения двойной связи в цепи II:

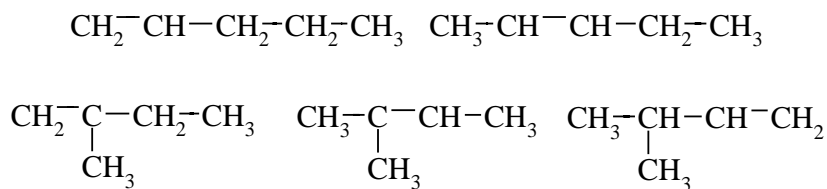


Здесь мы видим, что все структуры отличаются друг от друга. При рассмотрении цепи III становится ясно, что этиленовый углеводород с таким строением углеродной цепи не может существовать, так как, куда бы мы не поставили двойную связь, центральный атом углерода будет в этом случае пятивалентным, что противоречит теории строения.

Итак, у алкена состава C_5H_{10} могут быть изомеры со следующим строением углеродной цепи:



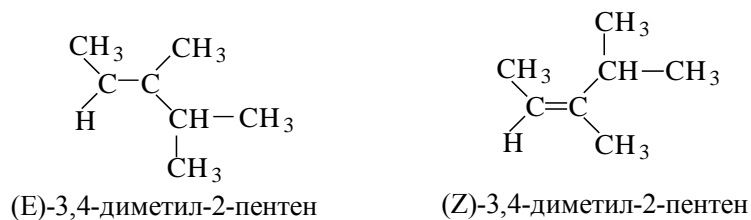
Этим цепям соответствуют следующие углеводороды:



Геометрическая стереоизомерия. Боковое перекрывания двух $2p$ -орбиталей атомов углерода дает π -связь и делает невозможным вращение вокруг σ -связи углерод-углерод. Этим обусловлено явление *геометрической* изомерии.

Геометрические изомеры (состав и способ связывания атомов одинаков, расположение групп и атомов в пространстве различно). Для названия этих изомеров используется *E-, Z-номенклатура*. При этом возможно исполь-

зование классических *цис*- и *транс*-обозначений для определения пространственного расположения одинаковых или сходных групп относительно плоскости сравнения.



Одинаковые по старшинству группы расположены по разные стороны от плоскости двойной связи. В этом соединении два метильных радикала находятся в *цис*-положении.

Одинаковые по старшинству группы расположены по одну сторону от плоскости двойной связи. В этом соединении два метильных радикала находятся в *транс*-положении.

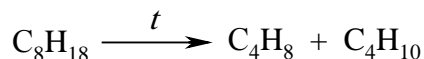
Относительное старшинство заместителей при каждом атоме углерода с двойной связью определяется по атомному номеру: H (атомный номер – 1) – младший, C (атомный номер – 6) – старший заместитель; если атомы при углероде с двойной связью одинаковы, то рассматривается старшинство последующих атомов: – CH₃ (последующие атомы – H, H, H) – младший заместитель; – CH(CH₃)₂ (последующие атомы – H, C, C) – старший заместитель.

4. Способы получения алкенов

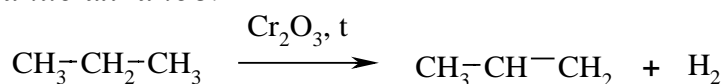
В отличие от алканов, алкены в природе почти не встречаются.

1. Промышленные способы. Промышленные способы получения этиленовых углеводородов основаны на превращении алканов в алкены с использованием природных источников углеводородов (главным образом нефти и природного газа).

Крекинг алканов. Главным промышленным способом получения алкенов является крекинг алканов, входящих в состав нефти и попутного нефтяного газа:



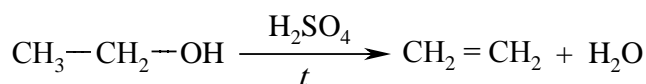
Дегидрирование алканов:



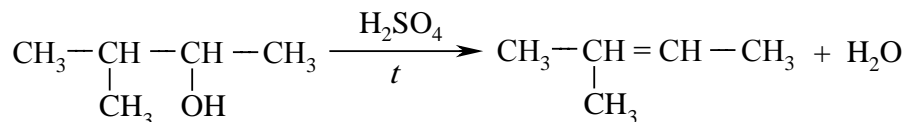
2. Лабораторные способы. Лабораторные способы получения алкенов основаны на реакциях элиминирования, в которых от двух соседних атомов углерода отщепляются связанные с ним атомы или группы атомов и в результате, за счет освобождающихся валентностей между атомами углерода, возникает связь.

Дегидратации спиртов. Алкены можно получить с помощью реакций дегидратации спиртов.

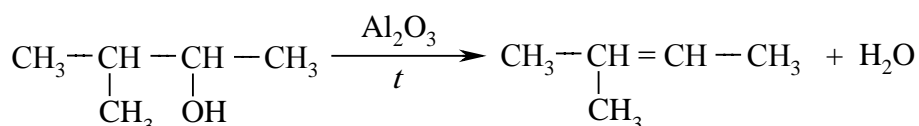
Первый способ: в присутствии серной кислоты и нагревании (180 °C)



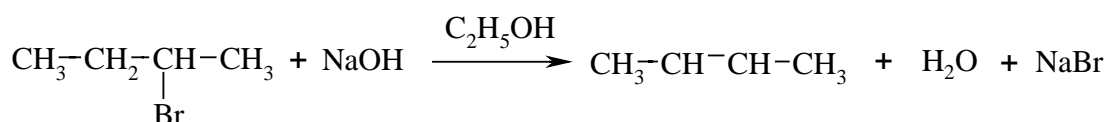
Если существует возможность отщепления молекулы воды несколькими различными способами, строение образующего алкена определяется правилом Зайцева.



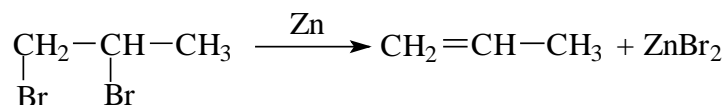
По другому способу спирт пропускают в парах над твердым катализатором Al_2O_3 . Температура при этом достигает 300–350 °С.



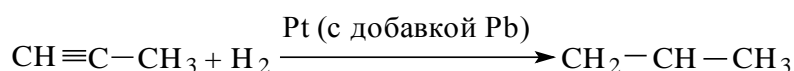
Дегидрогалогенирование галогеналканов. Эта реакция как и реакция дегидратации спиртов протекает по правилу Зайцева.



Дегидрогалогенированием дигалогенидов:



Гидрирование алкинов. Гидрирование алкинов можно остановить на стадии образования алкенов, если уменьшить активность катализатора, добавив к нему соединения свинца.



5. Строение алкенов. Природа двойной связи

Атомы углерода в этилене и его гомологах находятся в sp^2 -гибридном состоянии (тригональный углерод). За счет трех гибризованных орбиталей каждый атом углерода образует три σ -связи: одну – с соседним атомом углерода, две – с двумя атомами водорода. Боковое перекрывания двух $2p$ -орбиталей атомов углерода дает π -связь и делает невозможным вращение вокруг σ -связи углерод–углерод.

6. Физические свойства алкенов

Алкены существуют в трех агрегатных состояниях. Низшие алкены (C_2 – C_4) являются газами. Средние (начиная с C_5) – жидкости, не смешивающиеся с водой. Высшие алкены (начиная с C_{18}) – твердые вещества. Так, например, октадецен имеет температуру плавления $18\text{ }^{\circ}\text{C}$. Все алкены гидрофобны. Плотность жидких алкенов меньше единицы, но больше, чем плотность соответствующих алканов. Также и температура кипения алкенов выше, чем у алканов с тем же количеством углеродных атомов. *Транс*-изомеры имеют более низкие температуры кипения и плотность.

7. Химические свойства алкенов

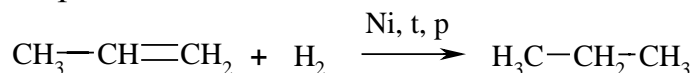
При рассмотрении реакционной способности сложных органических соединений действует общий принцип: в химических реакциях участвует не «инертный» углеводородный радикал, а имеющиеся функциональные группы и их ближайшее окружение. Поэтому реакции алкенов будут проходить по двойной связи, которую тоже можно считать функциональной группой, а следовательно, будут реакциями присоединения, а не реакциями замещения, характерными для ранее рассмотренных алканов.

Реакции присоединения

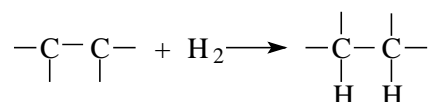
В связи с тем, что под влиянием ближайшего окружения электронная плотность π -связи смещается в сторону одного из углеродных атомов, реакции присоединения могут происходить как под влиянием электрофила (в большинстве случаев), так и нуклеофила (редко). Помимо этого для алкенов характерны и реакции радикального присоединения.

Радикальное присоединение

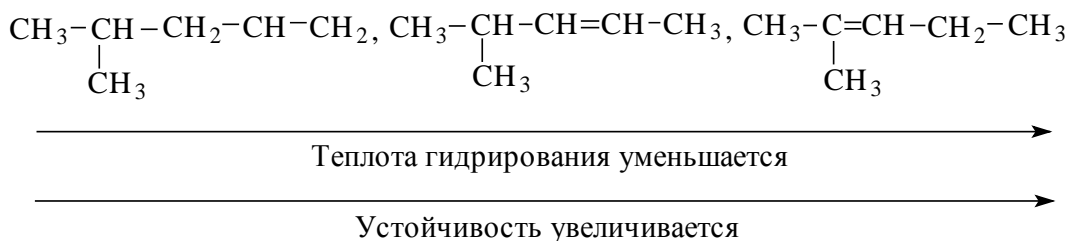
Гидрирование. Присоединение водорода по двойной связи у алкенов происходит при повышенных температуре и давлении в присутствии металлических катализаторов.



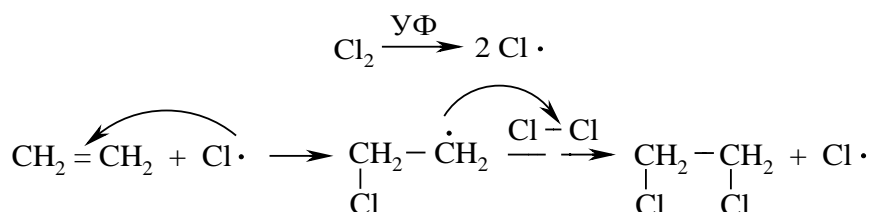
Алкены *присоединяют водород* в присутствии металлов VIII группы – платины, палладия, никеля.



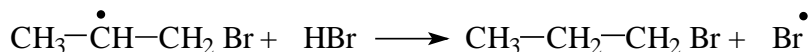
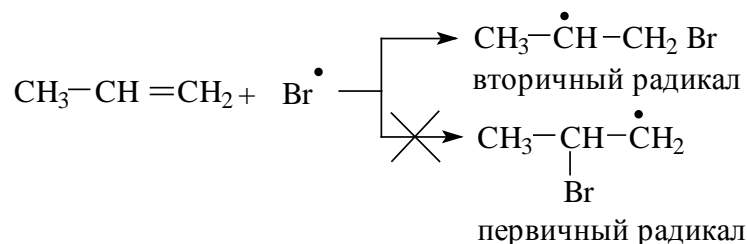
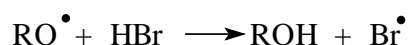
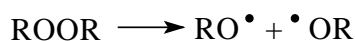
Количество тепла, выделяющееся при гидрировании одного моля алкена, называется теплотой гидрирования и является мерой устойчивости алкена. Чем больше степень алкилирования углеродов при двойной связи, тем меньше теплота гидрирования и тем более устойчив алкен.



Галогенирование. В присутствии инициаторов радикальных процессов (например перекисей), при облучении ультрафиолетовым светом, при проведении реакции в полярной среде или в газовой фазе галогены могут присоединяться к алкенам по радикальному механизму (A_R). Галогены в этих условиях расщепляются на атомы, инициирующие цепной радикальный процесс:



Присоединение бромистого водорода по Харашу. Свободно-радикальное присоединение бромоводорода (но не HCl и HI) в присутствии пероксидов и электрофильное присоединение к алкенам происходит по общему правилу: *реакция присоединения протекает через стадию образования более устойчивой промежуточной частицы*. Различие только в том, что в первом случае на первой стадии присоединяется атом брома, во втором – H^\oplus .



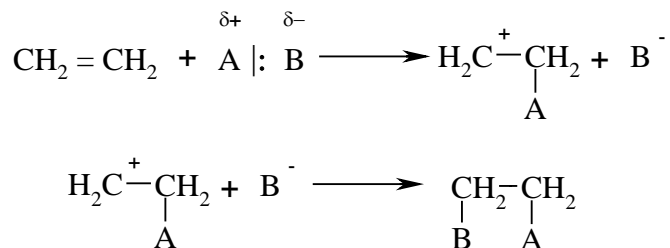
Электрофильное присоединение (Ad_E)

Для алкенов наиболее характерны реакции присоединения (галогенов, кислот, воды в присутствии кислот). В ходе реакции под действием радикальных, а чаще электрофильных реагентов типа H^+ π -связь разрывается.

Поскольку π -связь областью с высокой электронной плотностью, то атаковать ее должна положительно заряженная частица. Такая частица называется *электрофильной*, а механизм присоединения – *электрофильным*.

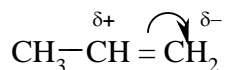
Основные стадии такого присоединения представлены ниже. На пер-

вом этапе молекула реагента АВ поляризуется под действием π -электронов и электрофильная частица A^+ атакует один из атомов углерода. Другой при этом приобретает положительный заряд и далее присоединяет к себе отрицательную частицу B^- .



Ионы, в которых на атоме углерода имеется положительный заряд, – это *карбокатионы*.

В алкенах с несимметричным расположением двойной связи распределение электронной плотности принимает следующий вид:

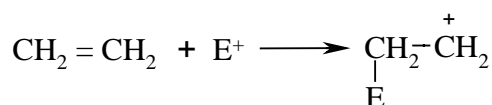


Этим объясняется правило, сформулированное выдающимся русским химиком В. В. Марковниковым. Согласно *правилу Марковникова*: при присоединении полярных молекул типа НВ (где В = Cl, Br, OH, CN и т. п.) к алкенам водород преимущественно присоединяется к наиболее гидrogenизированному атому углерода (то есть содержащему больше атомов Н) по двойной связи.

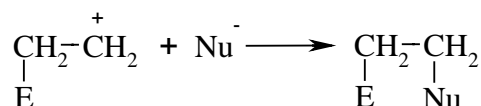
Это правило выполняется, в частности, в реакции гидрогалогенирования и гидратации алкенов.

Реакция электрофильного присоединения протекает в две стадии:

I стадия – медленная, присоединение электрофила E^+ с образованием карбокатиона.



II стадия – быстрая, присоединение нуклеофила Nu.

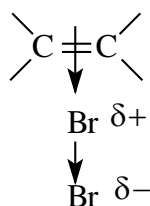


По такому механизму протекает реакция присоединения галогеноводородов HCl, HBr, HI. Порядок увеличения реакционной способности галогеноводородов по отношению к алкенам совпадает с порядком увеличения их кислотности: HCl < HBr < HI.

Для присоединения воды к алкенам необходим катализатор – сильная минеральная кислота, которая дает протон H^+ – электрофил, а нуклеофилом является вода (H_2O) за счет неподеленной пары электронов на атоме кислорода. Подобным образом с алкенами реагирует спирт (ROH), который также

имеет неподеленную электронную пару на атоме кислорода. В реакции с серной кислотой быстрая стадия – взаимодействие с нуклеофилом $-\text{OSO}_2\text{OH}$.

Присоединению хлора и брома, молекулы которых неполярны, предшествует поляризация



Под влиянием электронного облака двойной углерод-углеродной связи изменяется распределение электронной плотности в молекуле галогена. В первой медленной стадии присоединяется электрофил Br^+ , во второй – нуклеофил Br^- .

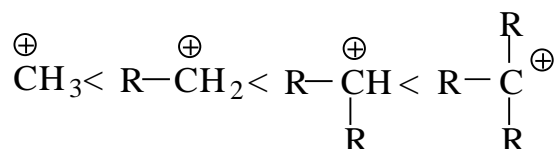
Частицы, присоединяющиеся в медленной и быстрой стадиях электрофильного присоединения, приведены в таблице 9.

Таблица 9

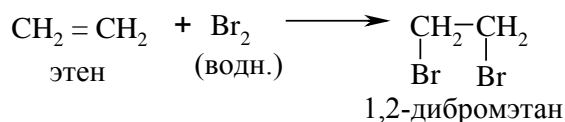
Реакции электрофильного присоединения

Реагент	Реакции присоединения				
	галогенов	галоген-водородов	воды	спиртов	серной кислоты
Электрофил	$\text{Cl}^+ \quad \text{Br}^+$	H^+	H^+	H^+	H^+
Нуклеофил	$\text{Cl}^- \quad \text{Br}^-$	$\text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$	H_2O	ROH	$^-\text{OSO}_2\text{OH}$

Электрофильное присоединение к алкенам происходит через стадию образования **более устойчивого карбокатиона** (правило Марковникова). Ряд устойчивости карбокатионов:

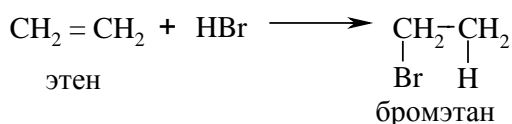


Галогенирование. Алкены легко присоединяют молекулы галогенов (хлор, бром) с разрывом двойной связи и образованием дигалогенпроизводных:

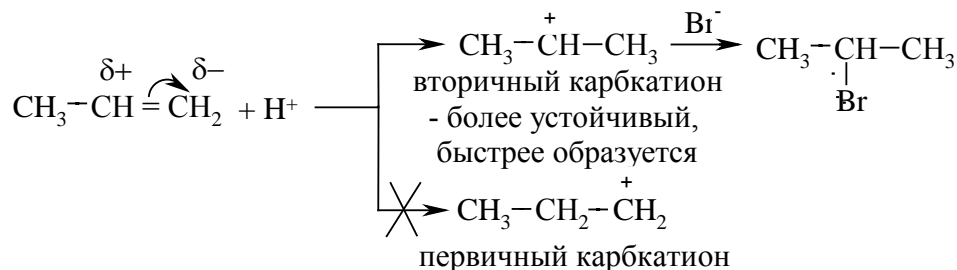
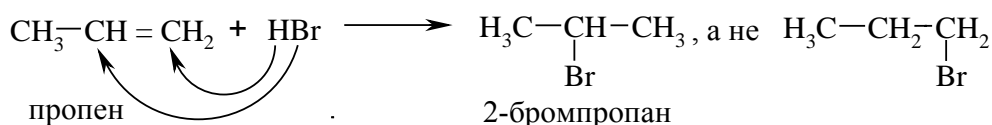


Реакция может идти и между газообразным или жидким алкеном и водным раствором брома (бромной водой), при этом бромная вода, имеющая желтую окраску обесцвечивается. Эта реакция является качественной на углеводороды.

Гидрогалогенирование. При взаимодействии с галогеноводородом образуются галогеналканы. Рассмотрим гидрогалогенирование в симметричных алкенах:

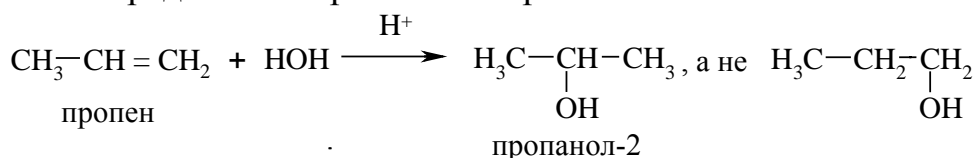


и в несимметричных алкенах:



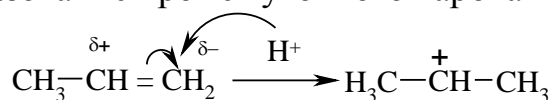
Алкильная группа проявляет электронодонорный индукционный эффект +I, подавая электроны σ -связи на положительно заряженный атом углерода. При этом она приобретает некоторый положительный заряд, а заряд на центральном атоме в некоторой степени уменьшается. **Чем больше распределен заряд в карбокатионе, тем он устойчивее.**

Гидратация. Промышленный метод синтеза этанола. При взаимодействии алкенов с водой в присутствии серной или фосфорной кислот, выполняющих роль катализатора, образуются спирты. Строение образующегося спирта также определяется правилом Марковникова:

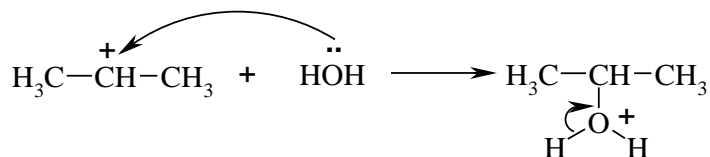


Механизм:

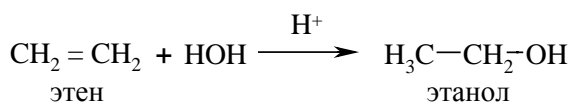
Стадия 1 – образование промежуточного карбокатиона:



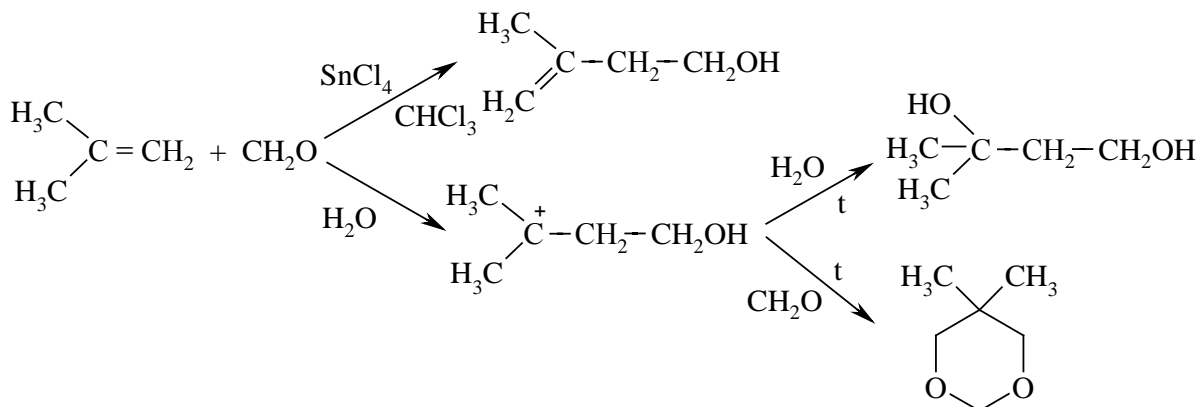
Стадия 2 – присоединение молекулы воды и депротонирование алкоксониевого иона:



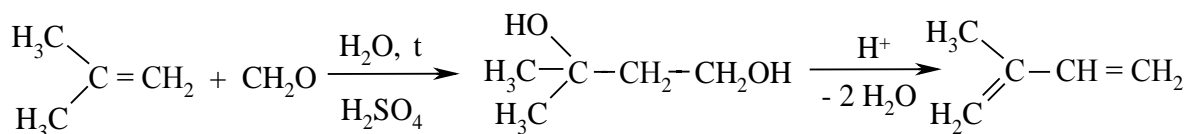
В промышленности гидратацией этилена получают этиловый спирт (этанол):



Реакция Принса – присоединение формальдегида к олефинам. В зависимости от условий, в которых осуществляют реакцию, образуются различные конечные продукты. В присутствии кислых катализаторов (H_2SO_4 , H_3PO_4 , BF_3 , ZnCl_2 , SnCl_4) в водной среде образуются 1,3-гликоли и 1,3-диоксаны; в присутствии HCl или CH_3COOH – соответствующие хлоргидрины или ацетаты 1,3-гликолей; в безводной среде в присутствии кислот Льюиса, а также в отсутствие катализаторов, но при высоких температурах ($\approx 200^\circ\text{C}$) – непредельные спирты:

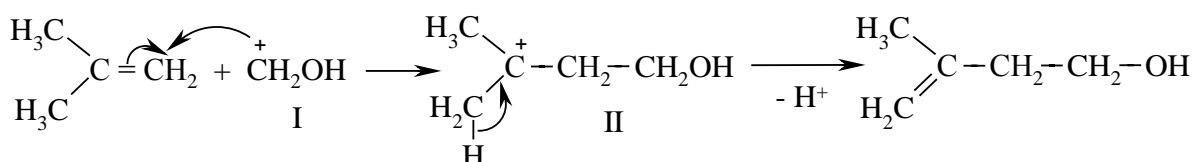


В условиях реакции Принса непредельные спирты и 1,3-гликоли могут превращаться в 1,3-диены:



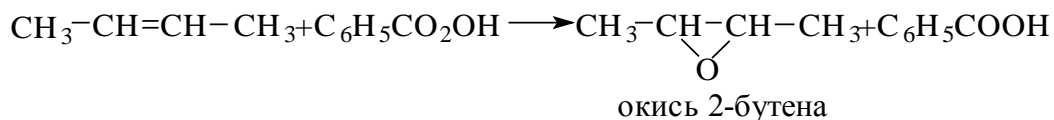
Наиболее легко в реакцию вступают несимметричные олефины и диены. Вместо формальдегида можно использовать диметилацеталь, хлорметилалкиловые эфиры, перфторкетоны или хлораль. При использовании газообразных олефинов процесс обычно ведут под давлением. Выходы конечных продуктов обычно 20–50 %.

Механизм реакции Принса относительно хорошо изучен. Считается, что в присутствии кислот формальдегид протонируется с образованием катиона I. Последний присоединяется к олефину, образуя карбокатион II, который стабилизируется путем отщепления протона через циклическое переходное состояние:



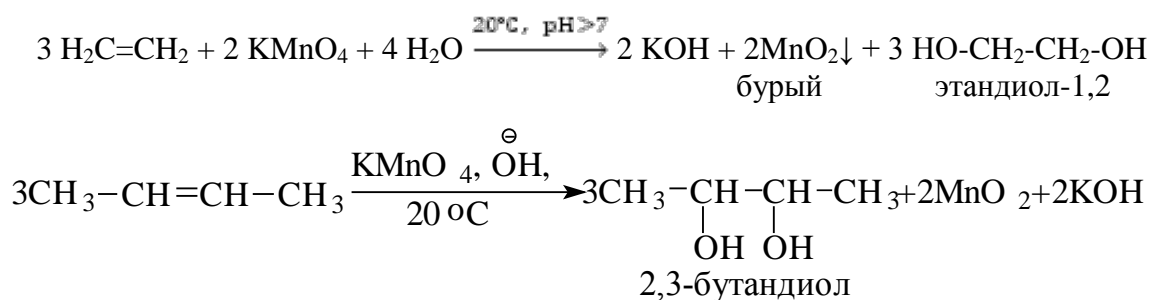
Окисление. Характер окисления алкенов зависит от используемого окислителя и условий реакции. Действие окислителя, который является электрофилом, всегда направлено в место повышенной электронной плотности – на атомы углерода, связанные двойной связью.

Окисление алкенов до оксиранов (Н. А. Прилежаев). Действие мягкого окислителя – надкислоты – происходит также с сохранением углеродного скелета молекулы:

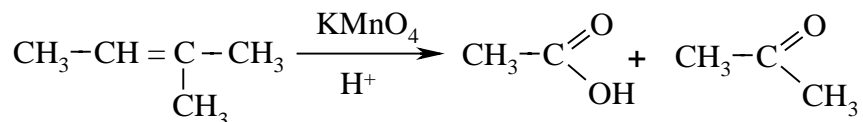


Окисление алкенов до диолов по Вагнеру (KMnO₄) («Мягкое» окисление). Алкены легко окисляются по π-связи. При действии холодного раствора перманганата калия (слабый окислитель) разрывается только π-связь и образуется две σ-связи с кислородом.

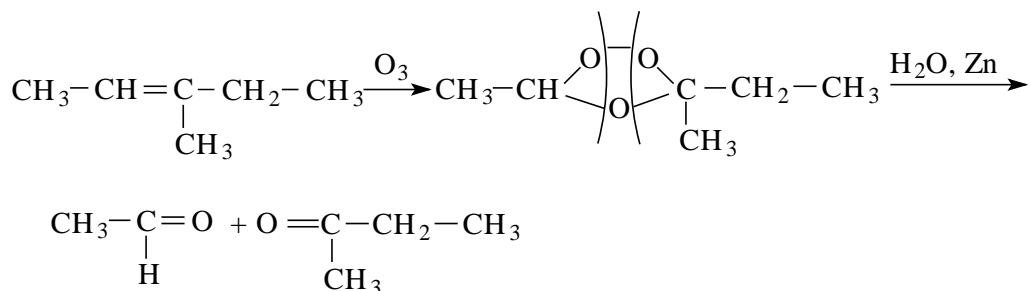
Обесцвечивание, а затем побурение раствора KMnO₄ (подщелоченного содой) при пропускании через него алкена – качественная реакция на алкены:



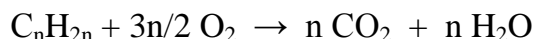
«Жесткое» окисление. Кислые растворы перманганата окисляют алкены с разрывом цепи по C=C-связи и образованием кислот или кетонов:



Озонолиз алкенов, окислительное и восстановительное расщепление озонидов. Действие озона и последующий гидролиз озонида водой (озонолиз) используется для установления структуры алкена:



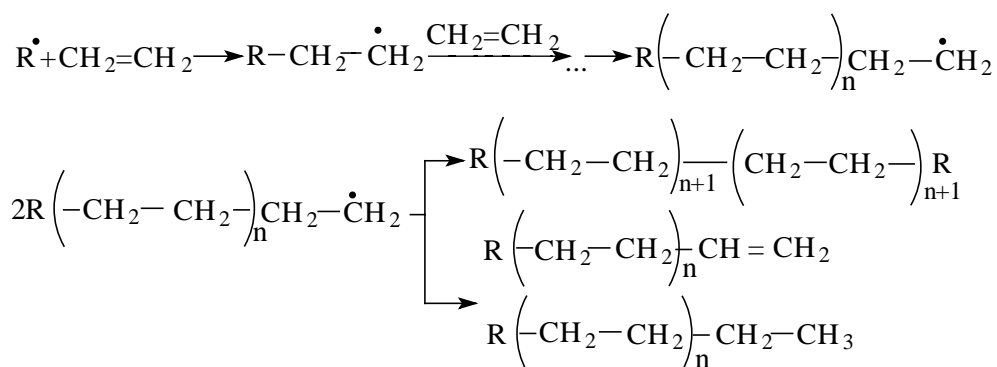
Горение. Алкены горят с образованием углекислого газа и воды:



Этилен горит светящимся коптящим пламенем.

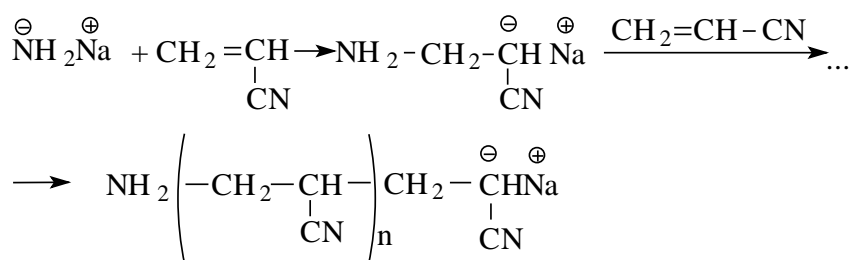
Полимеризация алкенов

Гомолитическая (радикальная) полимеризация. Этилен полимеризуется по радикальному механизму при высоких давлениях и температуре:

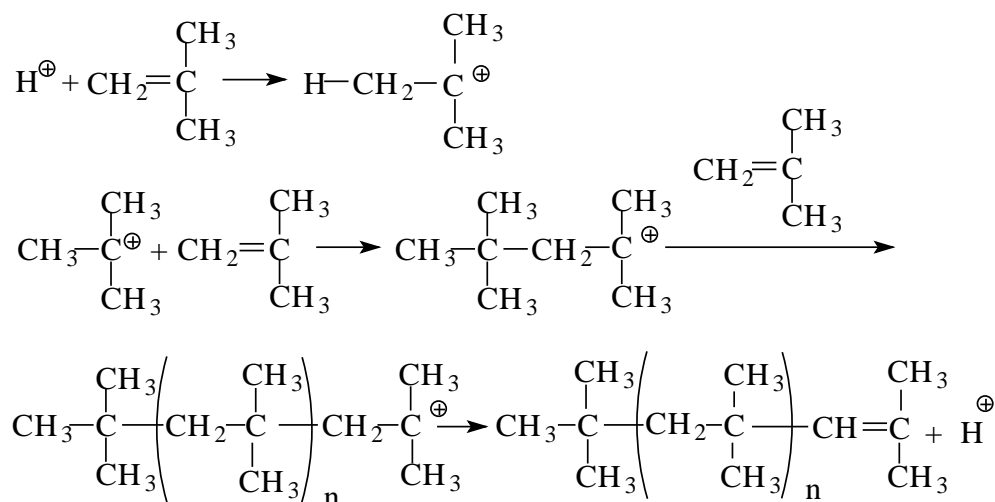


Гетеролитическая полимеризация проходит либо по анионному, либо по катионному механизму.

При *анионном* механизме полимеризации алкена, содержащего электроноакцепторную группу, инициатором является нуклеофил:



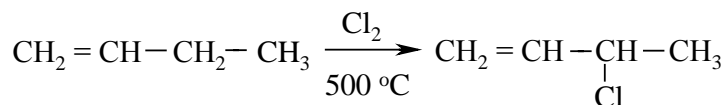
Катионная полимеризация алкенов с одним или несколькими алкилами протекает как электрофильное присоединение под действием кислот (H^\oplus , AlCl_3 , BF_3).



На каждой стадии присоединение молекулы изобутилена происходит упорядоченно, через образование наиболее устойчивого карбокатиона.

Реакция замещения (Реакция Львова)

Водород α -положения по отношению к двойной связи в алкенах достаточно подвижен и может участвовать в реакциях замещения:

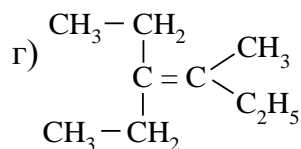
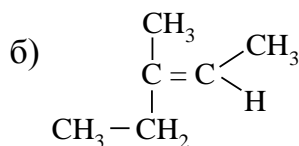
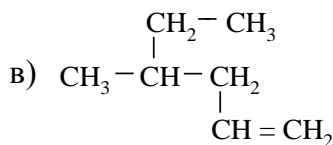
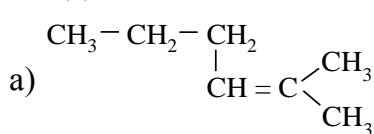


8. Практическое значение алкенов

Этен используется в производстве полимеров (полиэтилен), растворителей (этанол, дихлорэтан), антифризов (этиленгликоль). Пропен является сырьем для производства глицерина, изопропанола, полипропилена. Бутены и амилены используются в производстве каучуков. Простейшие алкены (C_2H_4 , C_3H_6 , C_4H_8) являются фитогармонами, способствуют росту растений, ускоряют созревание плодов.

Вопросы и упражнения

1. Какие углеводороды называются непредельными?
2. Охарактеризуйте природу двойной связи в алкенах.
3. Назовите первые пять представителей гомологического ряда алкенов.
4. С точки зрения молекулярно-орбитальной теории образования химической связи изобразите строение: этена, пропена, метилпропена, бутена-1, бутена-2. Распределите электронную плотность в молекулах, укажите типы связей, их характеристики, вид гибридизации углеродных атомов, валентные углы.
5. Напишите и назовите по систематической номенклатуре все возможные изомеры с кратной связью для углеводородов с молекулярными формулами: C_5H_{10} , C_6H_{12} .
6. Напишите структурные формулы следующих соединений: 2,4-диметилпентена-1; 3-этилпентена-2; 3,4,4-триметилпентена-2; 2,6-диметилгептена-3; 2,2,3,4-тетраметилпентена-3; 3,3-диметилгептена-1; винилвторпропилметана; диметилаллилметана.
7. Назовите по рациональной и международной номенклатурам следующие соединения:



8. Получить всеми возможными способами: этен, пропен, метилпропен, бутен-1, бутен-2, метилбутен-2, 3-метилбутен-1, 2-метилбутен-1.

9. Какие углеводороды получатся при действии спиртового раствора щелочи на следующие галогенуглеводороды: 2-бромпентан; 3-хлорпентан; 3-бром-2,2-диметилпентан; 4-бром-2,2-диметилпентан; 2-бром-2-метилпентан.

10. На примере этена, пропена, бутена-1, бутена-2 объясните химические свойства непредельных соединений с двойной связью.

11. Осуществите следующие превращения:

а) бутен-1 \rightarrow бутен-2;

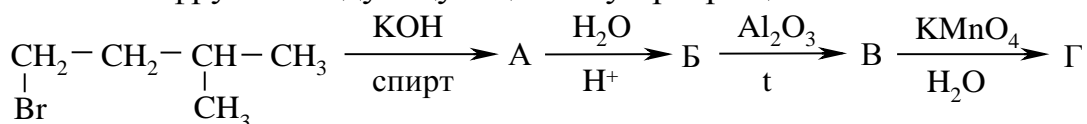
б) 3-метилбутен-1 \rightarrow 2-метилбутен-2;

в) 2-бром-3,4-диметилпентан \rightarrow 2,3-диметилпентен-2.

12. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:

$C \rightarrow CH_4 \rightarrow CH_3Cl \rightarrow C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 \rightarrow C_2H_5OH$.

13. Расшифруйте следующую цепочку превращений:



14. Смесь этана и этилена объемом 2,5 л пропущена через раствор брома в воде. При этом образовался 1,2-дибромэтан массой 4,7 г. Определите объемную долю газов в смеси. Ответ: $C_2H_4 - 22,4 \%$, $C_2H_6 - 77,6 \%$.

15. Какие вещества образуются при озоноллизе 3,4-диметилгексена? Приведите схему реакции озоноллиза, назовите исходный углеводород по рациональной номенклатуре.

16. Напишите структурные формулы этиленовых углеводородов, озониды которых при расщеплении водой образуют: а) формальдегид и уксусный альдегид, б) ацетон и пропональ, в) две молекулы ацетона, г) две молекулы уксусного альдегида, д) ацетон и уксусный альдегид, е) ацетон и формальдегид.

17. При окислении в жестких условиях углеводорода C_7H_{14} образовалась уксусная (CH_3COOH) и изовалериановая ($(CH_3)_2CHCH_2COOH$) кислоты. Какова формула исходного соединения? Назовите его.

Проверь себя

1. Как называется по систематической номенклатуре α,β -метил-изобутилэтилен?

а) 3-метилгексен-5,

б) 4-метилгексен-2,

в) 4,4-диметилпентен-2,

г) 3,3-диметилпентен-5.

2. Какой углеводород получится при дегидратации 2,3-диметилпентанола-3?

а) 3,4-диметилпентен-2,

б) 2,3-диметилпентен-2,

в) 2-изопропилбутен-1,

г) 2-пропилбутен-1.

а) замещения, б) обмена,
в) присоединения, г) разложения.

- а) водород присоединяется к наиболее гидрогенизированному атому углерода,
- б) водород присоединяется к наименее гидрогенизированному атому углерода,
- в) водород присоединяется к наиболее гидрогенизированному атому углерода, а остатки молекул к наименее гидрогенизированному,
- г) водород не присоединяется.

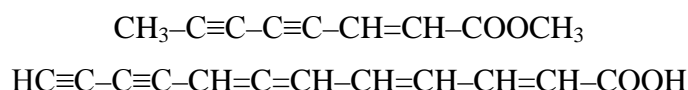
а) амилен, б) пропилен,
в) бутилен, г) этилен.

а) бутен-1, б) бутен-2,
в) 2-метилпропен, г) пентен-1.

1. Нахождение алкинов в природе.
2. Номенклатура алкинов.
3. Изомерия в ряду алкинов.
4. Способы получения алкинов.
5. Строение алкинов. Природа тройной связи.
6. Физические свойства алкинов.
7. Химические свойства алкинов.
8. Практическое значение алкинов.

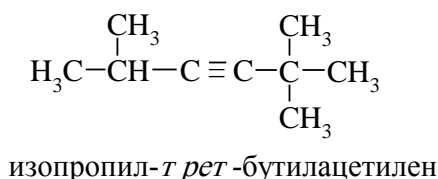
135

ных маслах, грибах и соке некоторых высших растений содержатся полиины, обладающие антисептическим действием:



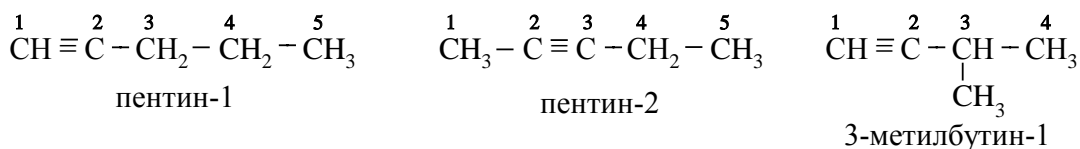
2. Номенклатура алкинов

Рациональная номенклатура. При образовании названий простых алкинов часто пользуются рациональной номенклатурой. Их рассматривают как продукты замещения ацетилена:



В качестве основной цепи выбирают цепь, содержащую максимальное число кратных связей, даже если она и не самая длинная.

Систематическая номенклатура. Названия алкинов строят в соответствии с правилами номенклатуры ИЮПАК аналогично названиям алкенов. Самая длинная цепь должна обязательно включать тройную связь и нумеруется с того конца, к которому эта связь ближе. Основой названия служит название алкана с тем же числом углеродных атомов, что и в пронумерованной цепи, при этом суффикс *-ан* изменяют на *-ин*.

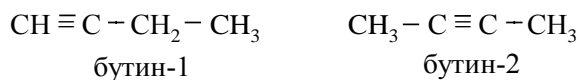


Для этина чаще используют тривиальное название ацетилен.

3. Изомерия в ряду алкинов

Ацетилен – первый представитель гомологического ряда алкинов. Так как общая формула $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$, то они являются *межклассовыми изомерами* алкадиенами.

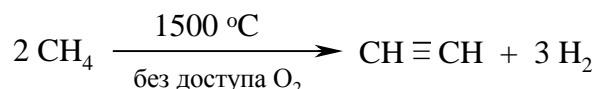
Для алкинов характерна также *изомерия углеродного скелета* и *положения тройной связи*. Изомерия начинается с третьего члена гомологического ряда – C_4H_6 , для которого возможны следующие изомеры:



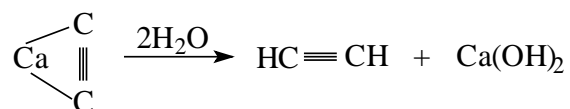
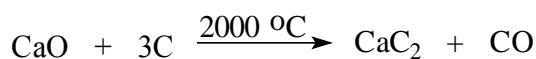
4. Способы получения алкинов

Синтезы с изменением углеродного скелета. Ацетилен является одним из важнейших продуктов химической промышленности, поскольку на его основе получают десятки практически важных соединений: кислородсодержащих веществ разных классов, растворителей, мономеров для производства пластмасс и каучуков.

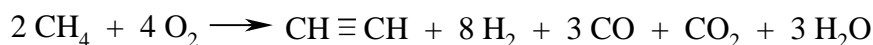
Пиролиз метанов. Основным промышленным способом получения ацетилена является процесс пиролиза метана:



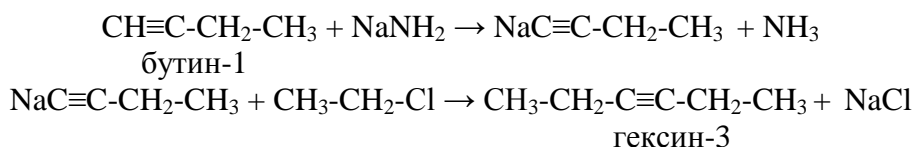
Карбидный метод. Ацетилен получают гидролизом ацетиленида кальция (карбида).



Окислительный пиролиз. В промышленности ацетилен получают также окислительным пиролизом метана.

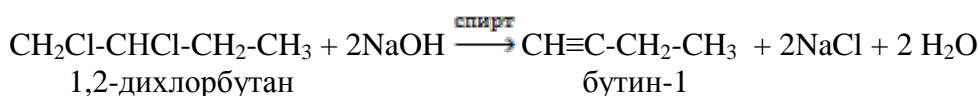
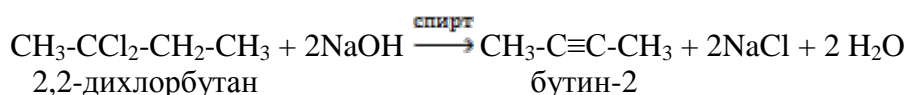


Взаимодействие солей ацетиленовых углеводородов с галогеналканами. Более сложные алкины получают реакцией ацетиленидов с первичными алкилгалогенидами:



Синтезы с сохранением углеродного скелета.

Дегидрогалогенирование дигалогеналканов. В качестве дегидрогалогенирующего средства используется также спиртовой раствор щелочи:

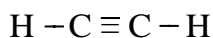


5. Строение алкинов. Природа тройной связи

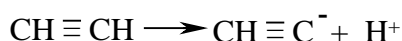
Алкины имеют общую формулу $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ и содержат тройную углерод-углеродную связь. Первый член гомологического ряда алкинов – *ацетилен*

$\text{HC}\equiv\text{CH}$. Атом углерода в ацетилене находится в sp -гибридном состоянии. За счет двух гибридных орбиталей каждый атом углерода образует две σ -связи с другим углеродом и водородом.

Ацетилен – линейная молекула.



В результате перекрывания двух негибридизированных p -орбиталей атомов углерода образуются две π -связи. Вследствие большего s -характера sp -орбитали (по сравнению с sp^2 - и sp^3 -орбиталями) связь $\equiv\text{C}-\text{H}$ в ацетилене короче, чем связи $=\text{C}-\text{H}$ и $-\text{C}-\text{H}$ в алкенах и алканах. Из-за большей близости электронной пары связи $\equiv\text{C}-\text{H}$ к углероду она обладает заметной полярностью, это облегчает гетеролитический разрыв связи с образованием ионов:



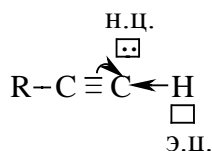
Это свойство обуславливает наличие у алкинов некоторых химических свойств.

6. Физические свойства алкинов

Алкины существуют в трех агрегатных состояниях: газообразном (C_2-C_4), жидком (C_5-C_{15}) и твердом (C_{16} и выше). Они плохо растворимы в воде и хорошо в неполярных растворителях. Основные закономерности в изменении температур кипения и плавления в гомологическом ряду ацетиленов сходны с закономерностями в ряду этиленовых углеводородов. Положение тройной связи в цепи еще больше влияет на изменение температуры кипения. Так, например, бутин-1 кипит при $8,5^\circ\text{C}$, а бутин-2 при -27°C , тогда как оба бутан и все бутилены в обычных условиях – вещества газообразные. Плотность и показатель преломления ацетиленов значительно выше, чем у соответствующих олефинов и тем более – у парафинов.

7. Химические свойства алкинов

Алкины имеют два реакционных центра: *нуклеофильный* (избыток электронной плотности по тройной связи) и *электрофильный* (подвижный водород у sp -углерода):

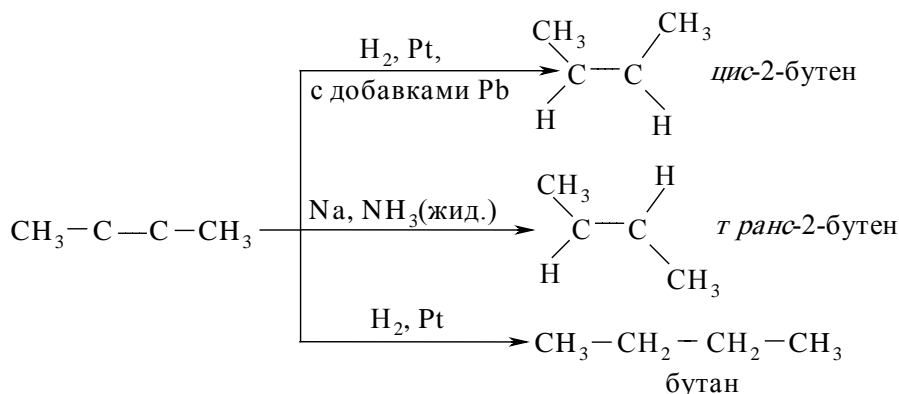


Реакции присоединения

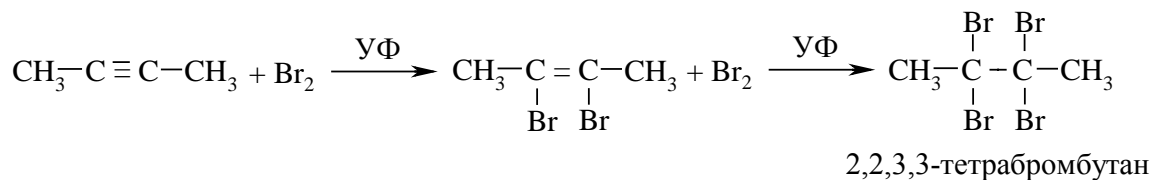
Как и всем ненасыщенным соединениям, алкинам присущи реакции присоединения.

Радикальное присоединение

Восстановление алкинов можно проводить до алкенов и до алканов.

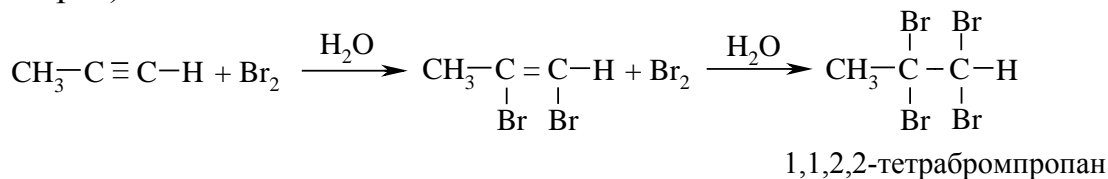


Галогенирование. Галогены также присоединяются к тройной связи с образованием или двузамещенного галогенопроизводного этиленового углеводорода (присоединение одной молекулы галогена), или четырех замещенного галогенопроизводного алкана (присоединение двух молекул галогена):



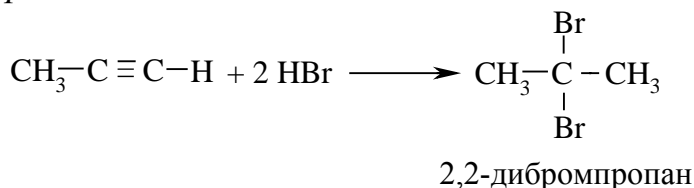
Электрофильное присоединение (Ad_E). Подобно алкенам ацетиленовые углеводороды вступают в реакции *электрофильного присоединения*: взаимодействие с галогенами, галогенводородами, водой. Из-за высокой электроотрицательности и электронной ненасыщенности ядра sp -гибридного атома углерода алкины обладают повышенной электрофильной активностью (по сравнению с алкенами) и легко реагируют с промежуточными и жесткими нуклеофилами. Реакции протекают по правилу Марковникова.

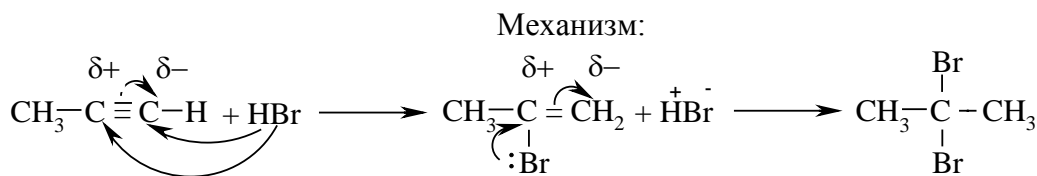
Галогенирование. Электрофильное присоединение галогенов к алкинам протекает медленнее, чем для алкенов (первая π -связь разрывается труднее, чем вторая):



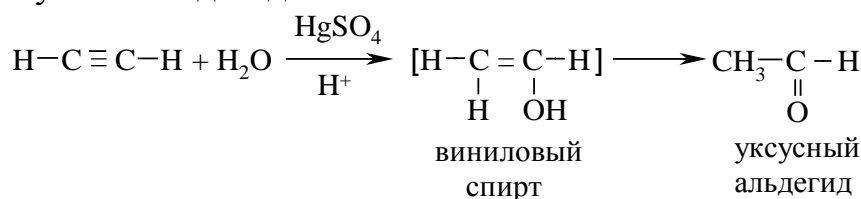
Таким образом, алкины обесцвечивают бромную воду (качественная реакция).

Гидрогалогенирование:

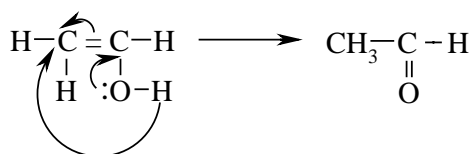




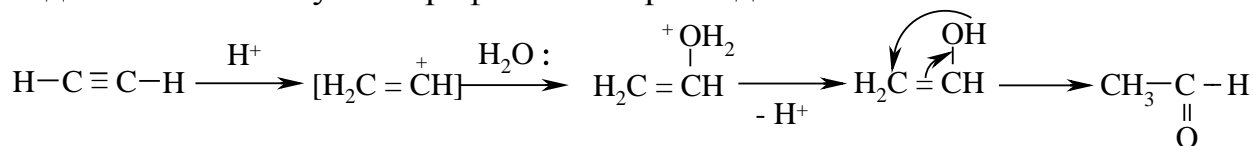
Гидратация (реакция Кучерова). Присоединение воды к ацетилену происходит в присутствии соли ртути (II) в качестве катализатора. Реакция идет через образование неустойчивого непредельного спирта, который изомеризуется в уксусный альдегид:



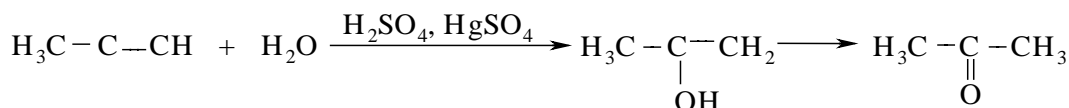
Виниловый спирт неустойчив вследствие +М-эффекта гидроксигруппы, который приводит к поляризации связей C=C и O-H. Происходит отщепление протона от гидроксигруппы и его перенос к атому углерода с избыточным отрицательным зарядом δ-:



Гидратация алкинов в присутствии катализатора соли ртути (II) происходит по механизму электрофильного присоединения:

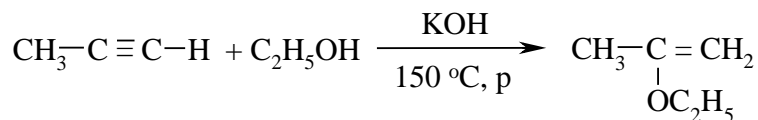


При гидратации гомологов ацетилена образуются кетоны:



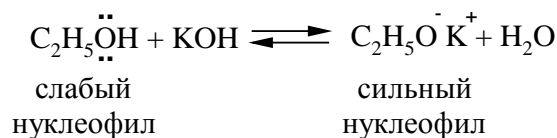
Нуклеофильное присоединение (Ad_N). В отличие от алкенов алкины могут вступать в реакции нуклеофильного присоединения.

Реакция Фаворского – присоединение спиртов к алкинам в присутствии щелочей:

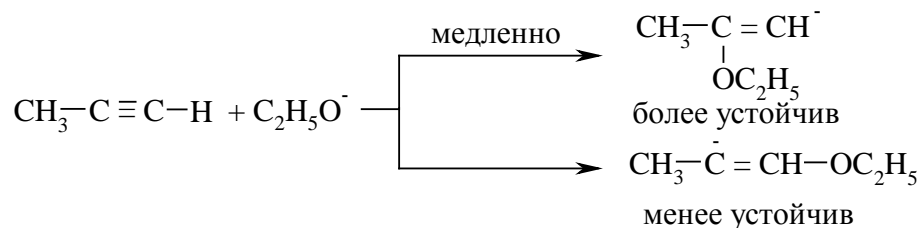


Механизм:

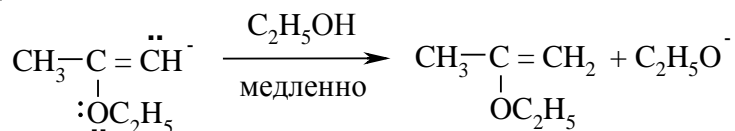
Стадия 1. Образование сильного нуклеофила в кислотно-основной реакции:



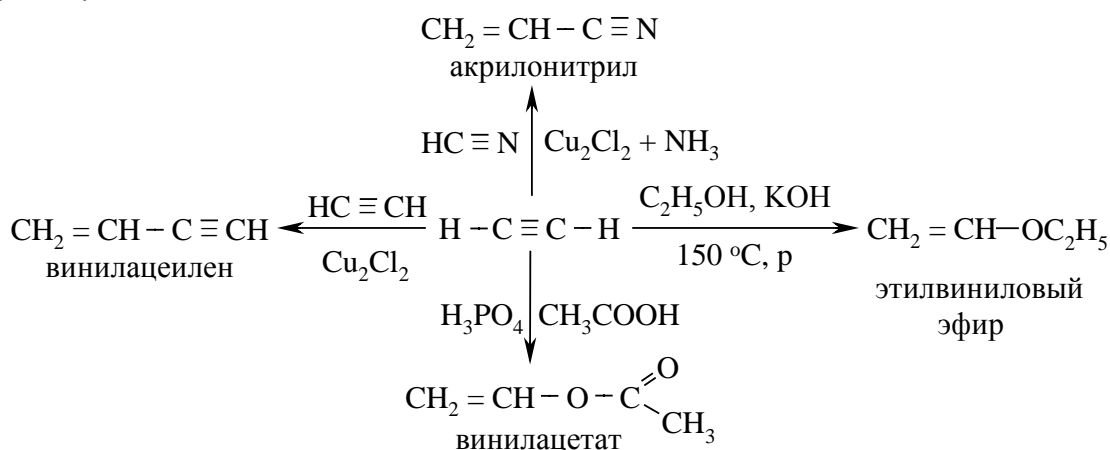
Стадия 2. Присоединение сильного нуклеофила к алкину с образованием карбаниона:



Стадия 3. Стабилизация карбаниона путем отрыва протона от молекулы спирта и регенерация алкоксид-аниона:

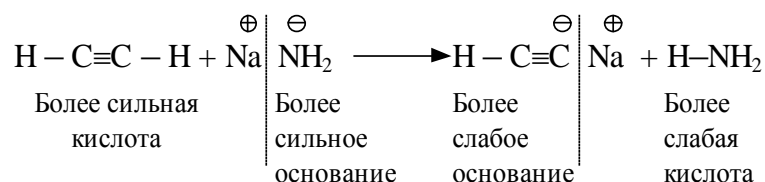


Подводя итог обсуждению реакций присоединения по тройной связи, необходимо отметить, что как электрофильные, так и нуклеофильные реагенты присоединяются, например к ацетилену, с образованием соединений с общей формулой $\text{CH}_2=\text{CH—X}$. Такие реакции носят название «Реакции винилирования».

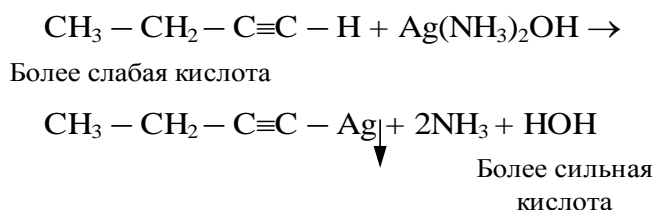


Кислотные свойства алкинов

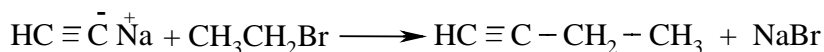
Водород, связанный с углеродом при тройной связи, проявляет значительную *кислотность*. Поэтому атом водорода ацетилена – более сильной кислоты – может замещаться на металл в реакции с солью более слабой кислоты:



Алкины с концевой тройной связью дают нерастворимые ацетилениды серебра и меди.

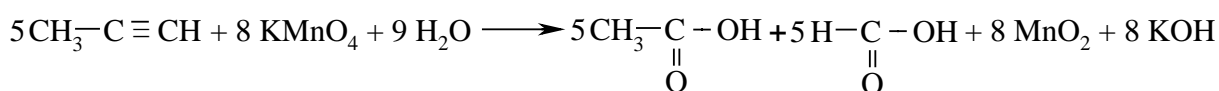


Реакцию ацетиленидов щелочных металлов с первичными алкилгалогенидами используются для синтеза высших алкинов.



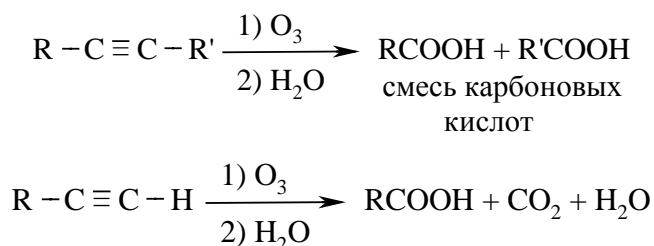
Окисление алкинов

Ацетилен и его гомологи окисляются перманганатом калия с расщеплением тройной связи и образованием карбоновых кислот:

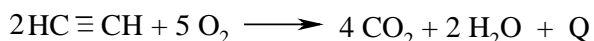


Таким образом, алкины обесцвечивают раствор перманганата калия, что используется для их качественного определения.

К аналогичному результату приводят реакции озонлиза.



При сгорании (полном окислении) ацетилена выделяется большое количество тепла:

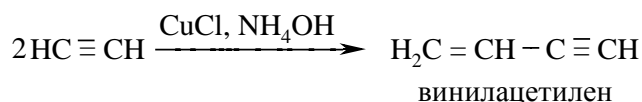


Температура ацетиленово-кислородного пламени достигает 2800–3000 °С. На этом основано применение ацетилена для сварки и резки металлов. Ацетилен образует с воздухом и кислородом взрывоопасные смеси. В сжатом, и особенно в сжиженном, состоянии он способен взрываться от удара. Поэтому ацетилен хранится в стальных баллонах в виде растворов в ацетоне, которым пропитывают асбест или кизельгур.

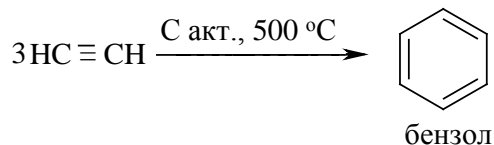
Олигомеризация алкинов (димеризация, тримеризация)

Наличие кратных связей обеспечивает способность алкинов вступать в реакции димеризации, циклоолигомеризации (тримеризация, тетрамеризация) и полимеризации.

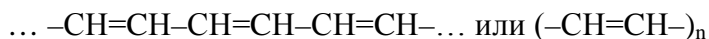
Димеризация ацетилена под действием водно-аммиачного раствора хлорида меди (I) приводит к образованию винилацетилена:



Тримеризация ацетилена над активированным углем приводит к образованию бензола (реакция Зелинского):



Полимеризация. Ацетилен может также вступать в реакции полимеризации с образованием линейных макромолекул (катализаторы – комплексные металлоорганические соединения):



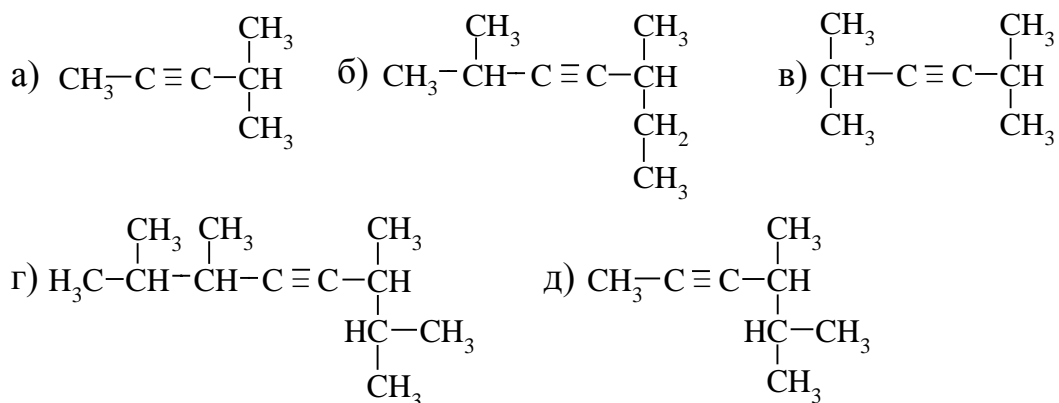
Такие полимеры обладают полупроводниковыми свойствами. Моно- и дизамещенные ацетилены образуют полимеры общей формулы $(-\text{CR}=\text{CR}')_n$, где R, R' – водород, алифатический или ароматический радикалы.

8. Практическое значение алкинов

Ацетилен применяется для сварки и резки металла, получения каучуков (хлоропренового, бутадиенового), пластмасс, растворителей (этанол, уксусная кислота, тетрахлорэтан), синтетических волокон (полиакрилат), ценных химических продуктов (глицерин, уксусный альдегид, щавелевая кислота). Винацетилен используется как полупродукт в производстве масло- и бензостойкого хлоропренового каучука $(-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CCl}-\text{CH}_2-)_n$.

Вопросы и упражнения

1. Охарактеризуйте природу тройной связи в алкинах.
2. Какова общая формула углеводородов гомологического ряда ацетиленов?
3. Какой вид гибридизации характерен для углеродных атомов алкинов?
4. С точки зрения молекулярно-орбитальной теории образования химической связи изобразите строение: этина, пропина, метилпропина, метилбутина-1, метилбутина-2, пентина, бутина-1, бутина-2. Распределите электронную плотность в молекулах, укажите типы связей, их характеристики, вид гибридизации углеродных атомов, валентные углы.
5. Напишите структурные формулы алкинов состава C_6H_{10} и назовите их по рациональной и систематической номенклатуре.
6. Назовите следующие соединения:



7. Получите всеми известными способами: этин, пропин, бутин-1, бутин-2, 3-метилбутин-1, пентин-1.

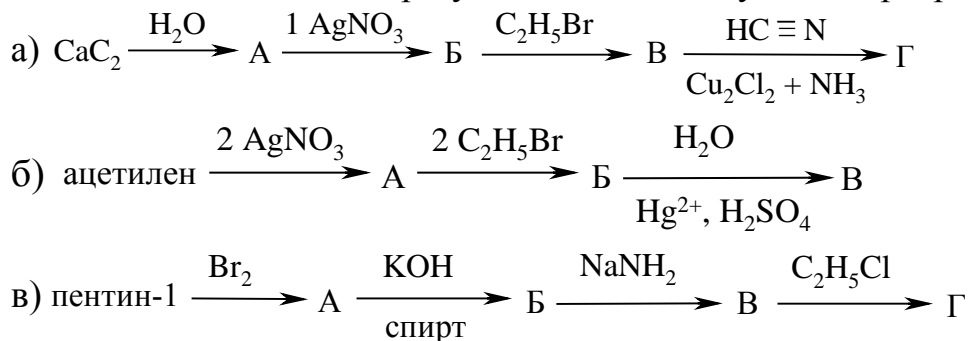
8. Напишите уравнения реакций между избытком спиртового раствора щелочи и следующими соединениями: 1,1-дибромбутаном, 2,3-дихлорпентаном, 1,2-дибром-3-метилбутаном, 2,2-дихлоргексаном.

9. Исходя из ацетилена, получите следующие углеводороды: метилацетилен, 4-метилпентин-1, 5-метилгексин-2, метилэтилацетилен.

10. На примере этина, пропина, бутина-1, бутина-2 объясните химические свойства непредельных углеводородов с тройной связью.

11. С помощью каких реакций можно различить: а) этан и ацетилен, б) этилен и ацетилен, в) этилацетилен, диметилацетилен и пропен, г) пентан, пентен-2 и пентен-1.

12. Какие соединения образуются в ходе следующих превращений:



13. Каким образом можно осуществить следующие превращения:

- а) метан \rightarrow ацетилен \rightarrow уксусный альдегид \rightarrow уксусная кислота,
 б) ацетилен \rightarrow винилацетилен \rightarrow хлорпрен \rightarrow хлоропреновый каучук,
 в) бутен-1 \rightarrow бутин-1 \rightarrow 2,2-дибромбутан.

14. Определите структурную формулу углеводорода C_6H_{10} , который при гидрировании дает 2-метилпентен, в условиях реакции Кучерова присоединяет одну молекулу воды с образованием кетона и не взаимодействует с аммиачным раствором окиси серебра.

15. Установите структурную формулу алкина, если при его жестком окислении образуются две кислоты: муравьиная и изомасляная.

16. С помощью каких реакций можно доказать наличие тройной связи в ацетиленовых углеводородах?

17. Сколько граммов уксусного альдегида можно получить из ацетилена объемом 50 л по реакции Кучерова, учитывая, что выход альдегида составляет 90 % от теоретического? Ответ 88,4 г.

18. Какой объем водорода необходимо затратить для гидрирования смеси объемом 10 л, состоящей из этена ($\omega = 20\%$) и этина ($\omega = 80\%$)? Какой объем этана при этом получится? Ответ 18 л, 10 л.

Проверь себя

1. Общая формула гомологического ряда алкинов:

а) C_nH_{2n+2} ,

б) C_nH_{2n} ,

в) C_nH_{2n-2} ,

г) C_nH_{2n+1} .

2. Какой углеводород получится при взаимодействии 2-метил-3,3-дихлорпентана с избытком спиртового раствора щелочи?

а) 2-метил-3,3-дигидроксипентан,

б) 4-метилпентин-2,

в) 2-метилпентин-3,

г) 2-метилпентин-2.

3. Какие соединения получатся при действии концентрированного раствора перманганата калия на 4-метилпентин-2?

а) масляная и уксусная кислоты,

б) изомасляная и уксусная кислоты,

в) 2-метилпропановый и уксусный альдегиды,

г) 4-метил-2,3-дигидроксипентан.

4. Углеводород состава C_5H_8 , который присоединяет 4 атома хлора, реагирует с аммиачным раствором нитрата серебра, при гидратации по Кучерову дает метилизопропилкетон, называется:

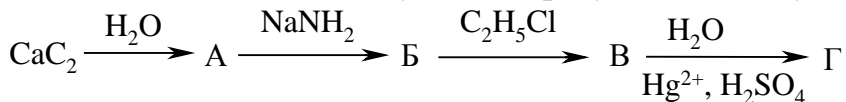
а) 3-метилбутин-1

б) пентин-1,

в) пентин-2,

г) 2-метилбутин-3.

5. Какое соединение получится в результате следующих превращений?



а) бутанон,

б) бутаналь,

в) бутин,

г) гексанон-3.

6. Сколько литров воздуха потребуется для полного сжигания смеси объемом 50 л, состоящей из этилена (60 %) и ацетилена (40 %)?

а) 224 л,

б) 448 л,

в) 333,3 л,

г) 666,6 л.

Тема 4. Алкадиены

1. Нахождение алкадиенов в природе.
2. Классификация алкадиенов.
3. Номенклатура алкадиенов.
4. Изомерия в ряду алкадиенов.
5. Аллены.
6. Сопряженные диены.
7. Практическое значение диенов.

1. Нахождение алкадиенов в природе

Природные диены и полиены являются изопреноидами и поэтому входят в состав живых организмов. Так, например, диеновый углеводород мирцен содержится в соке хмеля, полиен гуттаперча – в бересклете бородавчатом, полиен каучук – в гевее, одуванчике и т. д.

2. Классификация алкадиенов

Алкодиены и *алкополиены* – классы алифатических соединений с функциональной группой, содержащей соответственно две и более двойных углерод-углеродных связей.

По характеру расположения двойных связей диены подразделяются на следующие виды:

1) *кумуляированные (аллены)* – диены с соседним положением двойных связей. Простейший представитель – пропандиен: $\text{CH}_2=\text{CH}=\text{CH}_2$;

2) *сопряженные* – диены, в которых двойные связи разделены одной одинарной. В такого рода соединениях существует сопряжение между двойными связями, так как у бутадиена-1,3: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$;

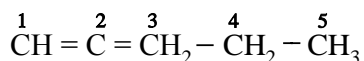
3) *разобщенные (изолированные)* – диены, в которых двойные связи разделены более чем одной одинарной связью. Свойства таких диенов ни чем не отличаются от таковых алкенов с той лишь разницей, что в реакции могут вступать одна или две двойные связи. Простейшим представителем разобщенных диенов является пентадиен-1,4: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$.

3. Номенклатура алкадиенов

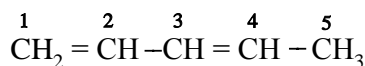
В большинстве случаев диены называют по систематической номенклатуре, хотя для простых представителей используют как тривиальные, так и рациональные названия.

Согласно международным правилам, две двойные связи в названии обозначаются суффиксом *-диен*, а место их расположения – цифрами после

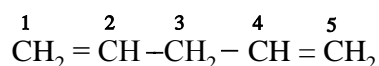
суффикса. Цифры обозначают номера атомов углерода в главной цепи, образующих двойные связи. Цепь нумируют так, чтобы атомы углерода с двойными связями получили наименьшие номера:



пентадиен-1,2
(этилаллен)

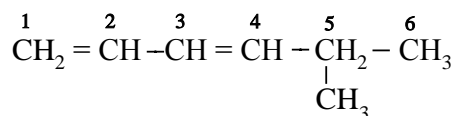


пентадиен-1,3
(α-метил-β-винилэтилен)



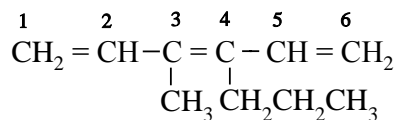
пентадиен-1,4
(аллилэтилен)

При нумерации соединений с разветвленной цепью двойные связи считаются старшими:



5-метилгексадиен-1,3

Наличие в соединении более двух двойных связей обозначается аналогично суффиксами: *-триен*, *-тетраен* и т. д., принцип компоновки названия остается прежним:



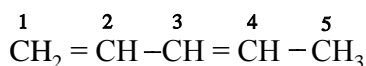
3-метил-4-пропилгексатриен-1,3,5

4. Изомерия в ряду алкадиенов

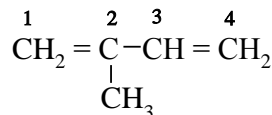
Для алкадиенов характерны следующие виды изомерии:

– структурная изомерия:

а) изомерия углеродного скелета

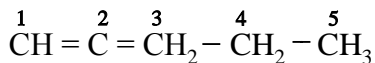


пентадиен-1,3

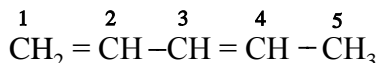


2-метилбутадиен-1,3

б) изомерия положения кратной связи

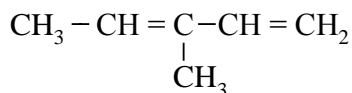


пентадиен-1,2

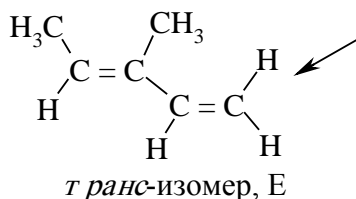


пентадиен-1,3

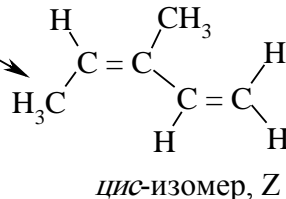
– геометрическая изомерия:



3-метилпентадиен-1,3

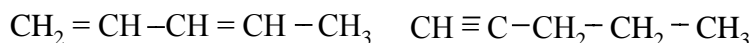


транс-изомер, E



цис-изомер, Z

– межклассовая изомерия (с циклоалкенами и алкинами):



пентадиен-1,3

пентин-1

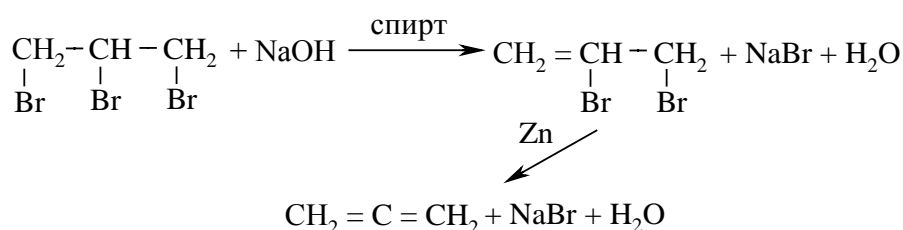


циклопентен

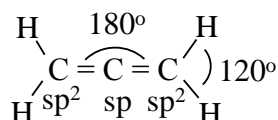
5. Аллены

Аллены являются малоустойчивыми соединениями. Они легко перегруппировываются в соответствующие алкины.

Способы получения алленов. Получают кумулированные диены из соответствующих тригалогенпроизводных действием спиртового раствора щелочи:

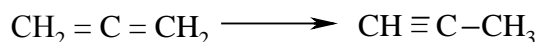


Строение алленов. Молекула аллена является плоской и линейной. Атом углерода, который образует сразу две двойные связи находится в sp -гибридизованном состоянии, тогда как другие два имеют sp^2 -гибридизацию. Наличие двух π -связей, образованных атомами углерода, находящимися в разных гибридных состояниях, делает молекулу реакционноспособной и нестабильной.

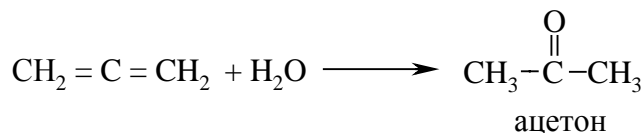


Химические свойства алленов обусловлены их неустойчивостью.

Перегруппировка:



Гидратация:

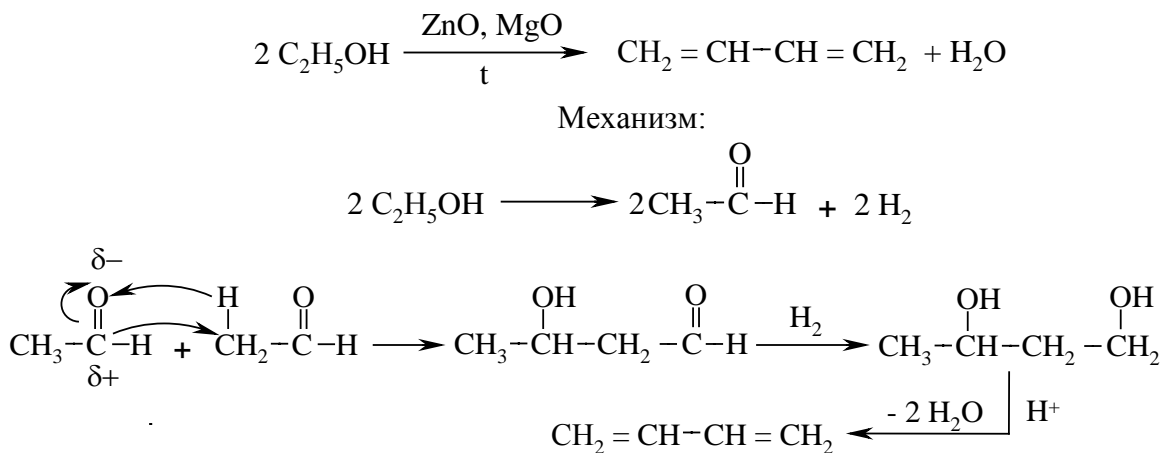


6. Сопряженные диены

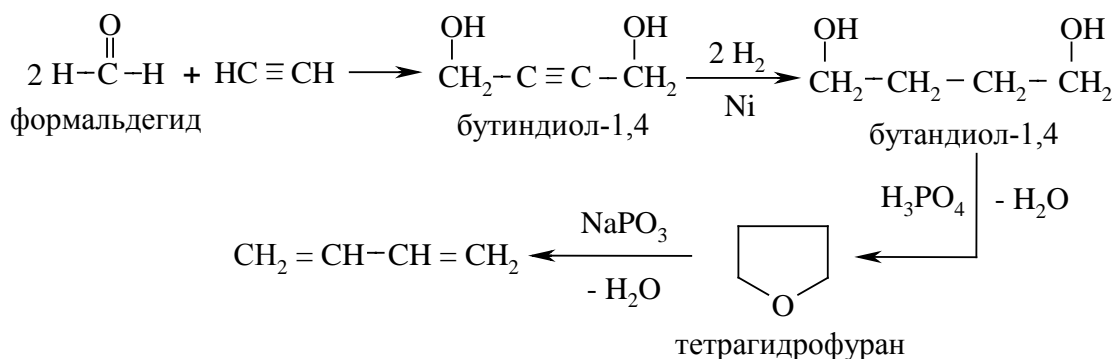
Большой интерес представляют диены с сопряженными двойными связями, так как они имеют некоторые свойства, обуславливающие их широкое применение в химической промышленности.

Способы получения сопряженных диенов. Лабораторные методы получения алкадиенов не отличаются от таковых для алкенов (см. выше). Необходимо только иметь в виду, что в реакциях элиминирования при возможности образования сопряженного алкадиена образуется именно он (независимо от действия правила Зайцева!). Однако три представителя алкадиенов – бутadiен-1,3 (дивинил), 2-метилбутadiен-1,3 (изопрен) и 2-хлорбутadiен-1,3 (хлоропрен) имеют большое практическое значение как мономеры для производства синтетических каучуков, и методы их промышленного получения весьма важны. Рассмотрим их.

1. *Способ Лебедева.* Исторически имеет огромное значение предложенный в 1932 году С. В. Лебедевым метод получения бутadiена из этилового спирта. По С. В. Лебедеву спирт непосредственно превращается в бутadiен при пропускании его паров при 400—500 °С над катализатором, обладающим одновременно дегидрирующим и дегидратирующим действием. Катализатором этой реакции является смесь на основе оксидов цинка и алюминия:

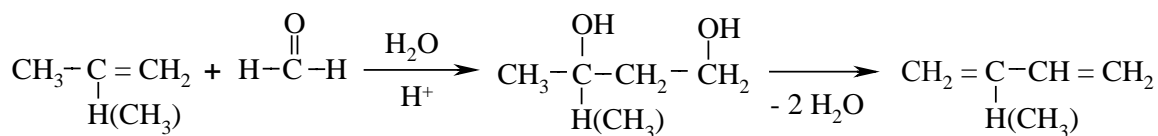


2. *Способ Ренне.* Синтез основан на реакции взаимодействия альдегидов и алкинов:

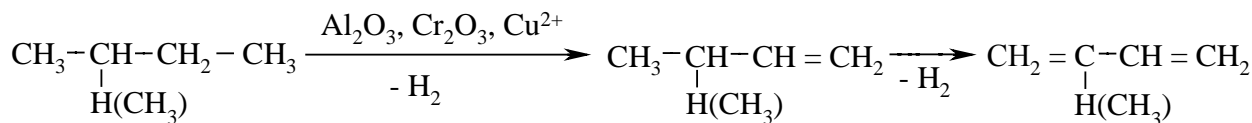


Первая стадия реакции – нуклеофильное присоединение ацетилена по двойной связи в формальдегиде.

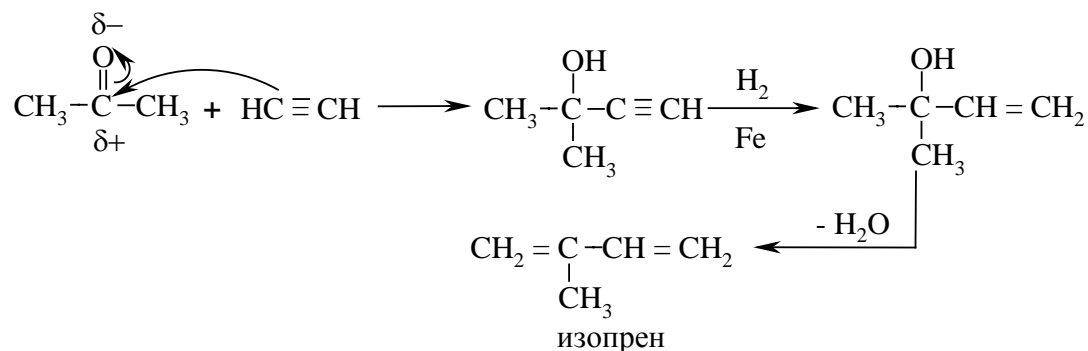
3. *Реакция Принса.* С помощью этого синтеза получают не только бутadiен-1,3, но и 2-метилбутadiен-1,3:



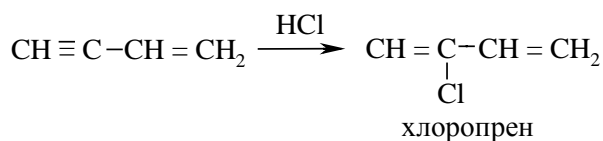
4. Метод Бalandина также пригоден для синтеза различных диенов:



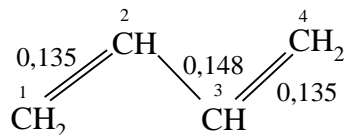
5. Изопрен можно получить реакцией нуклеофильного присоединения ацетилену по двойной связи в ацетоне:



6. Гидрохлорированием винилацетилена в промышленных масштабах получают хлоропрен (2-хлорбутадиен-1,3):



Строение сопряженных диенов. Особые свойства сопряженных диеновых углеводородов объясняются их электронным строением. Рассмотрим строение бутадиена. Экспериментально установлено расположение всех атомов углерода в одной плоскости, определены межатомные расстояния. Оказалось, что длина связи между углеродными атомами (в нм) такова:



Крайние связи (C₁–C₂ и C₃–C₄) имеют несколько большую длину, чем двойная связь в этилене (0,132 нм), центральная связь C₂–C₃ короче простой связи C–C (0,154 нм). Чтобы объяснить это, обратимся к электронному строению бутадиена.

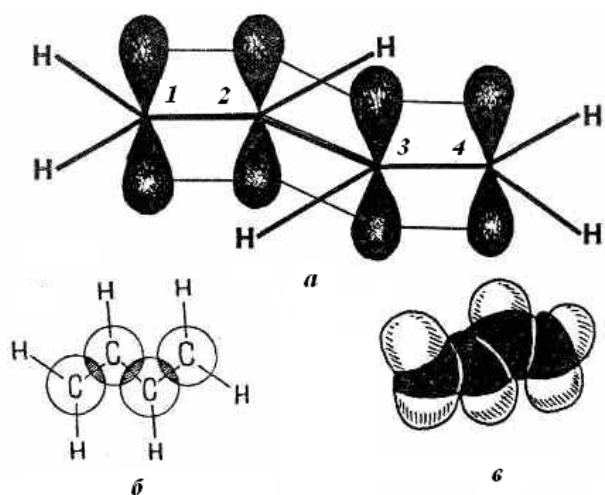
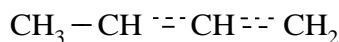


Рис. 23. Электронное строение молекулы бутадиена: *а* – перекрывание *p*-электронов, *б* – проекция схемы, *в* – структурная модель

У каждого атома углерода имеются три гибридные sp^2 -орбитали, которые при перекрывании образуют σ -связи. Негибридизованные p -электронные орбитали (их четыре), образующие π -связи, перекрываются не только между первым и вторым, третьим и четвертым атомами углерода, но также между вторым и третьим. Хотя 2,3-перекрывание меньше 1,2- и 3,4-перекрывания (рис. 23), все же оно вызывает уменьшение длины центральной связи C_2-C_3 .

При перекрывании p -орбиталей в бутадиене получают не отдельные, обособленные π -связи, а единое, общее π -электронное облако. В этом случае говорят о сопряжении двойных связей, приводящем к некоторому выравниванию связей. Сопряжение связей часто изображают пунктиром:



Физические свойства сопряженных диенов. Бутадиен – газ ($T_{\text{кип}} = -4,5^\circ\text{C}$), изопрен – жидкость, кипящая при 34°C , диметилбутадиен – жидкость, кипящая при 70°C . Изопрен и другие диеновые углеводороды способны полимеризоваться в каучук. Натуральный каучук в очищенном состоянии является полимером с общей формулой $(C_5H_8)_n$ и получается из млечного сока некоторых тропических растений.

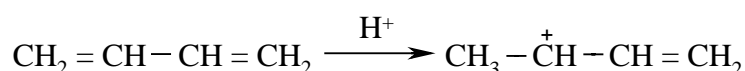
Каучук хорошо растворим в бензоле, бензине, сероуглероде. При низкой температуре становится ломким, при нагревании липким. Для улучшения механических и химических свойств каучука его превращают в резину, подвергая вулканизации. Для получения резиновых изделий сначала их формуют из смеси каучука с серой, а также с наполнителями: сажей, мелом, глиной и некоторыми органическими соединениями, служащими для ускорения вулканизации. Затем изделия нагревают – горячая вулканизация. При вулканизации сера химически связывается с каучуком. Кроме того, в вулканизированном каучуке сера содержится в свободном состоянии в виде мельчайших частиц.

Химические свойства сопряженных диенов. Для диеновых углеводородов как и для всех непредельных углеводородов характерны реакции присоединения.

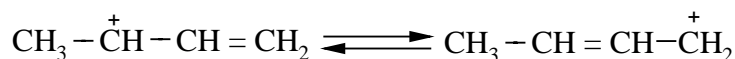
Реакции присоединения (1,2- и 1,4-).

Реакция электрофильного присоединения (Ad_E) более характерна для алкадиенов.

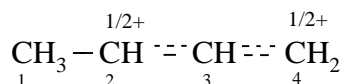
Основная особенность сопряженной системы заключается в том, что она реагирует как единое целое. Это можно проследить на примере присоединения хлороводорода к бутadiену. Данная реакция, подобно всем электрофильным реакциям присоединения по двойной связи, начинается с присоединения протона к концевому атому углерода (по правилу Марковникова).



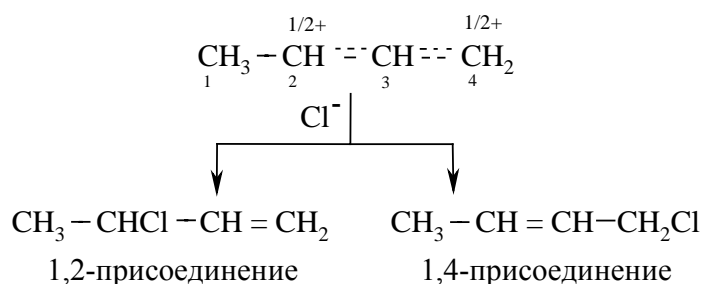
Положительный заряд в образовавшемся катионе не закреплен (локализован) на втором атоме углерода, так как к нему может смещаться π -электронная пара соседней двойной связи. В результате недостаток электронов (положительный заряд) переносится частично и на концевой атом углерода. Таким образом, катион имеет мезомерный эффект:



Мезомерный катион можно записать в виде одной структуры с распределенным зарядом:

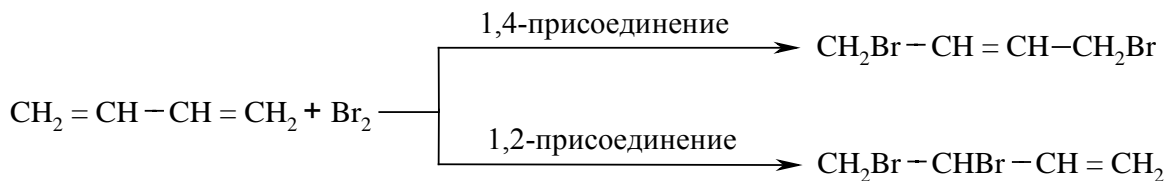


Если в мезомерном катионе анион хлора присоединится ко второму атому, то получится продукт 1,2-присоединения; если присоединение идет к четвертому атому углерода, то образуется продукт 1,4-присоединения.

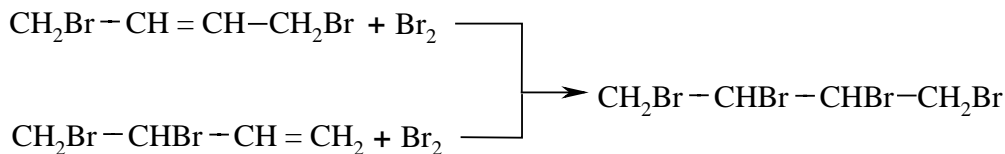


Обычно получается смесь продуктов присоединения. Процентный выход того или иного продукта зависит от условий, прежде всего от температурного режима растворителя. При действии второй молекулы хлороводорода присоединение к оставшейся двойной связи идет по обычным законам, образуется дихлорпроизводное. Подобно реакции с хлороводородом проходят реакции с бромом, хлором и др.

Главная особенность химии сопряженных диенов в том, что на первой ступени образуется не только обычный продукт 1,2-присоединения, но и продукт 1,4-присоединения.

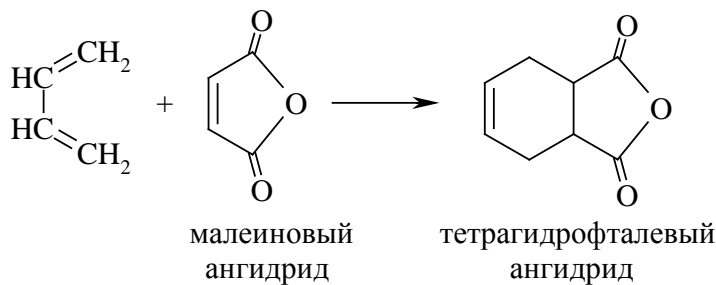


Преимущественное протекание реакции по тому или иному пути зависит от конкретных условий. При избытке брома образуется тетрабромид:



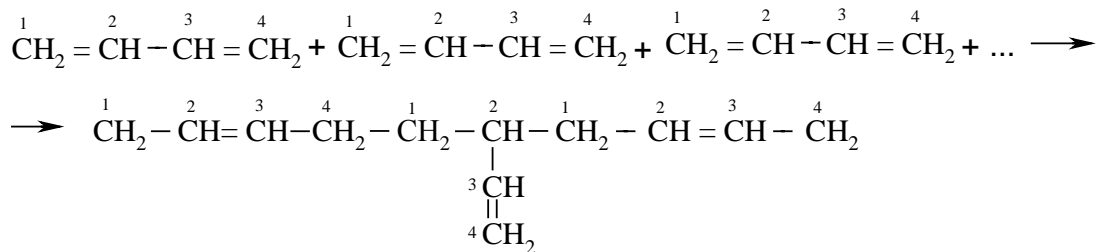
Аналогичным образом присоединяются хлор, галогеноводороды, вода (в присутствии сильных кислот) и некоторые другие вещества.

Реакция Дильса–Альдера (диеновый синтез, циклоприсоединение) – синхронное присоединение диенофилов (веществ, содержащих кратную связь, активированную соседней электроноакцепторной группой, например $>C=O$, $>C=N-$, $-CN$, $-N=O$, $-S=O$, $-N=N-$) в 1,4-положение к диенам с образованием циклической структуры.



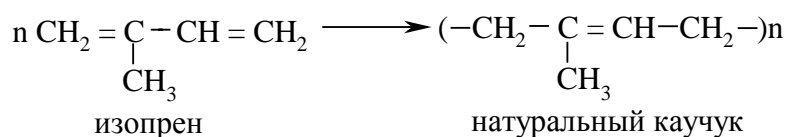
В реакцию вступают циклические и ациклические 1,3-диены или соединения с фрагментами —C=C—C=O , —C=C—CN , $\text{—C=C—C}\equiv\text{C—}$.

Полимеризация сопряженных диенов. Реакция полимеризации тоже может протекать таким образом, что присоединение элементарных звеньев будет проходить в положениях 1,2 или 1,4. При полимеризации бутадиена по способу Лебедева (в присутствии металлического натрия) получаются макромолекулы нерегулярного разветвленного строения:

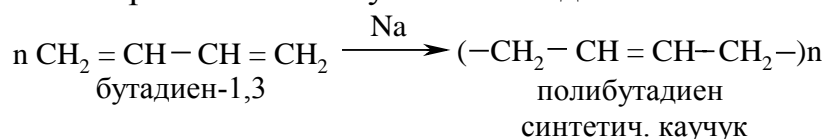


Такие макромолекулы не дают высококачественного материала: из-за их разветвленности нет плотной упаковки молекул в полимере и каучук получается с невысокими физико-механическими показателями. Поэтому в настоящее время в присутствии специальных катализаторов получают каучуки, в макромолекулах которых элементарные звенья соединены только в положениях 1,4; в этом случае цепь не имеет разветвлений.

Полимеризация алкадиенов может происходить по катионному, радикальному, координационному, анионному (под действием натрия) механизмам, приводя к образованию полимеров, обладающих высокой эластичностью и напоминающих природный каучук. Получение синтетического каучука – основная область применения диеновых углеводородов (главным образом бутадиена и изопрена). Натуральный каучук – полимер изопрена: $n=1000-3000$.



Синтетический каучук в промышленном масштабе впервые был получен в 1932 г. в нашей стране по способу С. В. Лебедева:



Каучук имеет большое значение в народном хозяйстве. Синтез проходит в две стадии:

- 1) получение бутадиена из этилового спирта в присутствии катализатора (способ Лебедева);
- 2) полимеризация бутадиена в присутствии металлического натрия.

Строение бутадиенового каучука описывается формулой $(-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-)_n$. В настоящее время дивинил получают не только из спирта. Экономически выгодно оказалось получение его из бутана, содержащегося в попутных газах нефтедобычи.

7. Практическое значение диенов

Алкадиены применяются для производства каучука. В современной промышленности важную роль играют эластомеры – высокомолекулярные вещества, сохраняющие эластичность в широком интервале температур. Эластомеры легко изменяют форму при внешнем воздействии, а после окончания воздействия принимают исходную форму. Типичными эластомерами являются каучуки.

Натуральный каучук получается из природного сырья – сока дерева гевеи. На воздухе белый млечный сок этого дерева быстро твердеет и темнеет, превращаясь в эластичную массу.

Синтетический каучук. Большие потребности промышленности в каучуке обусловили разработку синтетических способов его получения. В СССР синтетический каучук начал впервые производиться в промышленных масштабах в 1932 г. по способу С. В. Лебедева. Такой каучук уступает по свойствам натуральному: он менее эластичен, изделия из него быстрее изнашиваются. Каучук используют в производстве шин, резинотехнических изде-

лий, клеев, эбонита, медицинских и бытовых изделий. Для превращения каучука в резину проводят вулканизацию каучука.

Вопросы и упражнения

1. На чем основана классификация диеновых углеводородов?
2. Какова общая формула углеводородов гомологического ряда алкодиенов?
3. Какие виды изомерии присущи диеновым углеводородам?
4. Какими особенностями обладают кумулированные алкодиены?
5. Каковы особенности строения сопряженных диеновых углеводородов? Каким образом они сказываются на их свойствах?
6. Напишите и назовите по систематической номенклатуре все возможные диеновые углеводороды со следующими молекулярными формулами: C_3H_4 , C_4H_6 , C_5H_8 .
7. Напишите структурные формулы следующих углеводородов: 2-метилпентадиена-2,4; 2,3-диметилбутадиена-1,3; 2,3-диэтилпентадиена-1,3; бутадиена-1,2; 2-метилпентадиена-1,4; дивинилацетилена; диаллила. Укажите углеводороды с сопряженной системой кратных связей.
8. Назовите по рациональной и систематической номенклатуре следующие углеводороды:
а) $CH_2 = \underset{\substack{| \\ CH=CH_2}}{C} - CH = CH_2$ б) $CH_3 - CH_2 - \underset{\substack{|| \\ CH_2}}{C} - CH_2 - CH = CH_2$
в) $CH_2 = \underset{\substack{| \\ CH_3}}{C} - CH = CH_2$ г) $CH_3 - CH_2 - \underset{\substack{| \\ CH_3}}{C} = CH - CH = CH_2$
9. Получите всеми известными способами: пропадиен, бутадиен-1,3, изопрен.
10. Какие диеновые углеводороды образуются при каталитической дегидратации следующих спиртов: 2,3-диметилбутандиола-2,3; бутандиола-1,3; 2-метилбутен-3-ола-1?
11. Какой тетрачлоралкан под действием цинковой пыли превращается в пентадиен-2,3?
12. Из пропилена, используя реакцию Вюрца, получите гексадиен-1,5.
13. С точки зрения молекулярно-орбитальной теории образования химической связи изобразите строение бутадиена-1,3, метилбутадиена-1,3.
14. Какие вещества получатся при взаимодействии эквимольных количеств изопрена и бромистого водорода? Объясните механизм реакций 1,4- и 1,2-присоединения.
15. В результате действия брома на диеновый углеводород образовался 2,5-дибромгексен-3. Какова формула исходного углеводорода? В какие положения прошло присоединение?

16. Напишите схему реакции диенового синтеза, используя изопрен и кротоновый альдегид ($\text{CH}_3\text{--CH=CH--CHO}$).

17. Какие соединения образуются при взаимодействии 2,3-диметилбутадиена-1,3: а) с водородом (недостаток); б) с бромной водой; в) с хлороводородом (недостаток); г) с раствором перманганата калия?

18. Какова структура углеводов, если при их озоноллизе образовались: а) $\text{CH}_3\text{--CO--CHO}$ и 2 CH_2O ; б) $\text{CH}_3\text{--CHO}$ и $\text{CH}_3\text{--CO--CH}_3$?

19. Какими реакциями можно различить изомерные соединения: пентадиен-1,3, пентин-1?

20. Назовите отличие синтетического каучука от природного.

Проверь себя

1. Общая формула гомологического ряда алкадиенов:

а) $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$,

б) C_nH_{2n} ,

в) $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$,

г) $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$.

2. Какой углеводород получится при взаимодействии 3-метил-1,4-дихлорпентана со спиртовым раствором щелочи?

а) 3-метилпентадиен-1,3,

б) 3-метилпентадиен-1,2,

в) 3-метилпентадиен-1,4,

г) 3-метилпентадиол-1,4.

3. Какую структурную формулу имеет углеводород C_6H_{10} , если известно, что при озоноллизе получается диацетил ($\text{CH}_3\text{--CO--CO--CH}_3$) и формальдегид?

а) гексадиен-1,4,

б) 3-метилпентадиен-1,2,

в) 2,3-диметилбутадиен-1,3,

г) 2-метилпентадиен-1,3.

4. При каталитическом гидрировании 5,4 г углеводород C_4H_6 затрачено 4,48 л водорода (н. у.). Какой продукт образовался?

а) бутан,

б) бутен-1,

в) бутен-2,

г) метилпропан.

Тема 5. Циклоалканы, терпены

1. Нахождение алициклических углеводов в природе.

2. Номенклатура и классификация циклоалканов.

3. Изомерия в ряду циклоалканов.

4. Способы получения циклоалканов.

5. Строение циклоалканов.

6. Физические свойства циклоалканов.

7. Химические свойства циклоалканов.
8. Терпены.
9. Практическое значение алициклических углеводородов.

1. Нахождение алициклических углеводородов в природе

Алициклические углеводороды – это класс органических соединений, имеющих циклическое строение, но не обладающих ароматическими свойствами. Алициклические углеводороды широко распространены в природе. Они встречаются главным образом в нефти (циклопентан, циклогексан и их гомологи). Особенно ими богата нефть Бакинского месторождения (61 %). Широкое распространение они получили и в живой природе, например, в растениях (лимонен, пинен и др.).

2. Номенклатура и классификация циклоалканов

Циклоалканы – углеводороды, в молекулах которых насыщенные до предела и связанные между собой атомы углерода образуют циклы. Общая формула их гомологического ряда C_nH_{2n} . В отличие от предельных нециклических углеводородов при замыкании цикла используются валентности двух атомов углерода, поэтому молекула соответствующего циклоалкана содержит на два атома водорода меньше.

Классификация. В настоящее время известны самые разнообразные циклоалканы, которые подразделяются в зависимости от размера цикла на малые, средние и высшие (макроциклы). Каждый из циклоалканов образует свой гомологический ряд.

Малые циклы представлены циклопропаном, циклобутаном и их производными.

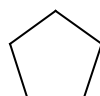
К *средним* относят циклы, содержащие от пяти до десяти атомов углерода.

Большие циклы – соединения, содержащие более пяти атомов углерода в цикле.

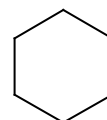
Номенклатура. Циклоалканы называют в соответствии с общими правилами систематической номенклатуры: главной считают цепь углеводородных атомов, формирующую цикл; перед названием главной цепи добавляют приставку *цикло-*.



циклобутан



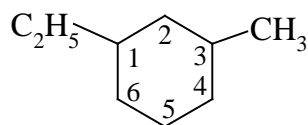
циклопентан



циклогексан

При необходимости атомы углерода цикла нумеруют для того, чтобы показать место расположения радикала, если таковой имеется. Направление

отсчета в цикле выбирают в соответствии со старшинством заместителей так, чтобы они получили наименьшие номера:



3-метил-1-этилциклогексан

Таблица 10

Строение и названия некоторых циклических радикалов

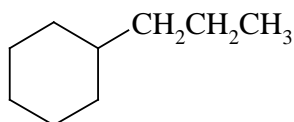
Брутто-формула углеводорода	Формула родоначального изомера	Формула радикала	Название радикала
C_3H_6			циклопропил
			циклопропилиден
C_4H_8			циклобутил
			циклобутилиден
C_5H_{10}			циклопентил
			циклопентилиден
			циклопентилен-1,2
			циклопентилметил
C_6H_{12}			циклогексил
			циклогексилен-1,2

3. Изомерия в ряду циклоалканов

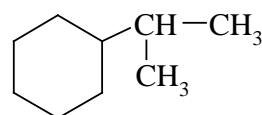
Ряд циклоалканов интересен тем, что здесь встречаются практически все виды изомерии.

Структурная изомерия:

а) изомерия боковой цепи

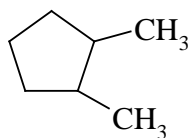


пропилциклогексан

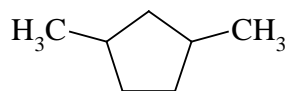


изопропилциклогексан

б) изомерия положения заместителей

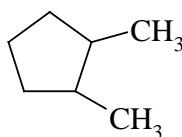


1,2-диметилциклопентан

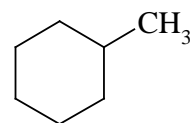


1,3-диметилциклопентан

в) изомерия кольца

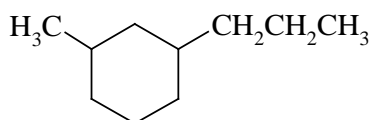


1,2-диметилциклопентан

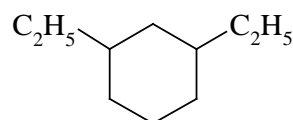


метилциклогексан

г) изомерия величины радикалов (метамерия)



3-метил-1-пропилциклогексан



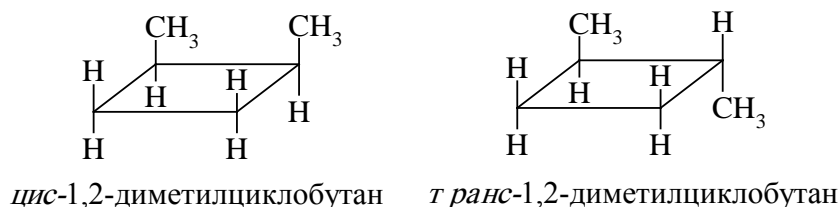
1,3-диэтилциклогексан

Конформационная изомерия. Циклические углеводороды изгибаются в пространстве таким образом, чтобы отклонение валентного угла от нормального было минимальным. Напряжение, выводящее молекулу из плоскости, называется *торсионным* (поворачивающим). Оно связано с тем, что у соседних атомов углерода водородные атомы могут находиться в частично или полностью заслоненных положениях и испытывают взаимное отталкивание. Среди циклоалканов лишь циклопропан имеет плоское кольцо.

Циклогексан может принимать две конформации – «ванна» и «кресло» (см. *Стереохимия*). В этих конформациях отсутствует угловое напряжение, но они энергетически не равноценны: «ванна» – неустойчивая конформация, «кресло» – устойчивая. Разделить конформации циклогексана невозможно, так как при обычных условиях они быстро превращаются друг в друга.

Таким образом, циклы не являются плоскими, а изгибаются в пространстве, образуя конформации, в которых угол между связями соответствует или приближается к нормальному валентному углу насыщенного атома углерода. Конформационная изомерия циклоалканов обеспечивает устойчивость средних и больших циклов.

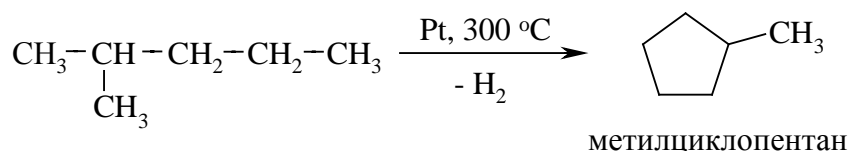
Геометрическая изомерия. В связи с тем, что в циклах свободное вращение вокруг простых связей С–С невозможно, при наличии различных заместителей у разных атомов углерода цикла возможно существование *цис-транс*-изомеров:



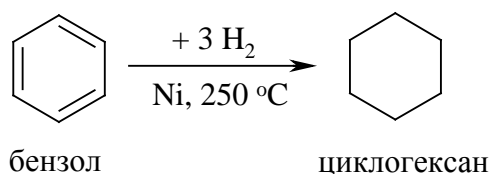
4. Способы получения циклоалканов

Природным источником циклоалканов является нефть. Существует несколько способов получения их в лабораторных условиях.

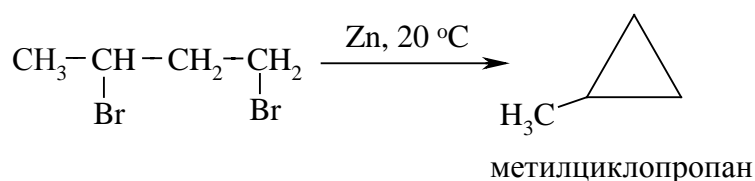
1. *Дегидроциклизация алканов.* Циклоалканы можно получить из алифатических углеводородов пропуская алкан над катализатором при высокой температуре. Так, в частности, можно получить циклопентан и его гомологи:



2. *Восстановление ароматических соединений.* Один из распространенных методов получения циклогексана – гидрирование бензола:

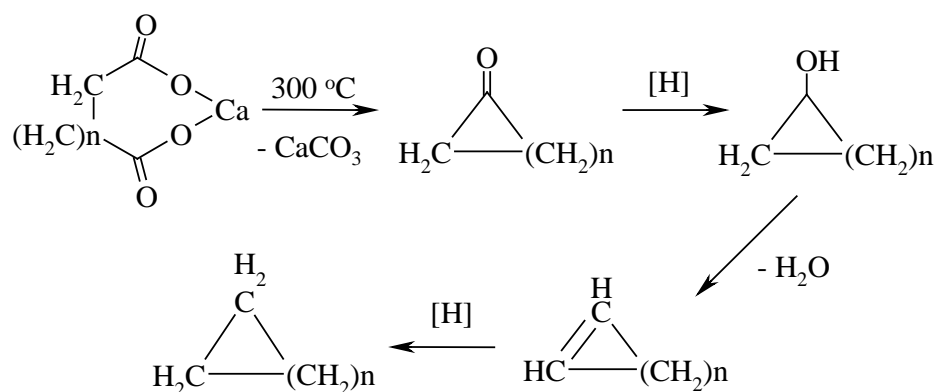


3. *Получение из производных алифатического ряда.* Один из первых препаративных методов получения циклопропана – действие на 1,3-дигалогенпропан металлом (цинковая пыль, натрий, магний):



Реакция аналогична взаимодействию моногалогеналканов с металлическим натрием (реакция Вюрца). Этот способ позволяет получать и гомологи циклопропана.

4. *Пиролиз кальциевых солей двухосновных кислот* является общим способом получения средних циклов:



Известно также большое количество специальных методов получения производных различных циклоалканов, не имеющих общего назначения.

5. Строение циклоалканов

При изучении циклоалканов было установлено, что они различаются устойчивостью (прочностью) кольца и по-разному ведут себя в химических реакциях: малые циклы ($\text{C}_3\text{--C}_4$) очень непрочны, легко раскрываются в реакциях, высшие циклы (C_5 и более) обладают высокой устойчивостью, реакции для них протекают без разрушения кольца.

Дать объяснение этим явлениям впервые попытался А. Байер в 1885 году. В основе теории напряжения Байера лежат два постулата. Он полагал, что все циклоалканы плоские и любое отклонение валентного угла в плоском цикле от тетраэдрического $109^\circ 28'$ вызывает *внутреннее напряжение цикла*. Отклонения рассчитываются по формуле:

$$\frac{109^\circ 28' - \text{угол правил. многоуг.}}{2}$$

У циклопропана это отклонение составляет $1/2 (109^\circ 29' - 60^\circ) = +24^\circ 44'$, у циклобутана $1/2 (109^\circ 28' - 90^\circ) = +9,44^\circ$, у циклопентана $+0,44^\circ$, у циклогексана $-5^\circ 16'$ и т. д.

Согласно теории А. Байера, чем больше отклонение, тем больше напряженность и тем меньше устойчивость цикла. Циклопропан можно представить как правильный треугольник с углами 60° (рис. 24).

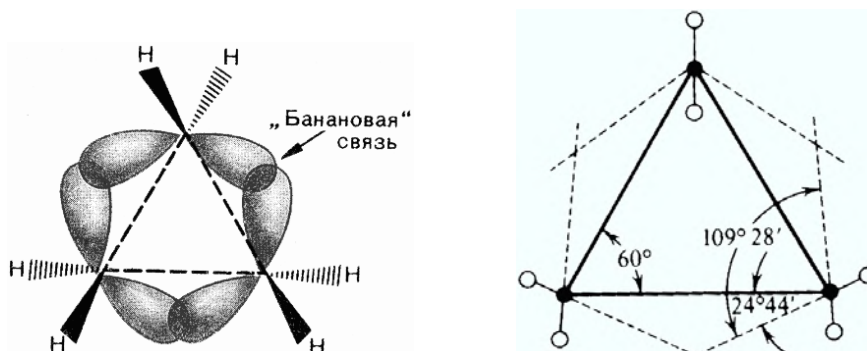
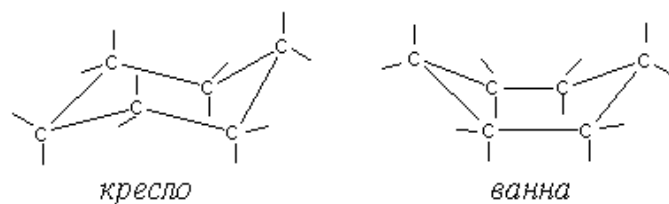


Рис. 24. Строение циклопропана

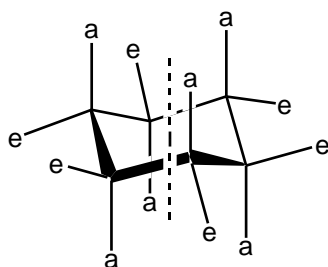
По современным представлением в молекуле циклопропана С–С и С–Н связи отличаются от обычных σ -связей алканов. Это связано с тем, что максимумы перекрывания электронных облаков С–С связей находятся не на прямой, связывающей эти атомы, а расположены снаружи (изогнутые связи) угол между связями увеличивается от 60° до 106° , сами связи имеют частично ненасыщенный характер и получили название «банановых».

Теория Байера объясняла немногие известные в то время факты о стабильности пяти- и шестичленных циклов и более низкой стабильности трех- и четырехчленных циклов, но она ставила под сомнение само существование макроциклов, для которых напряжение в плоском кольце должно быть очень значительным. Тем самым «теория напряжения» длительное время препятствовала возникновению и развитию химии макроциклических соединений.

Доказано, что циклогексан существует в виде двух конформаций: «кресла» и «ванны», которые могут переходить друг в друга. Наиболее энергетически выгодной является конформация «кресла», 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.



У креслообразного циклогексана различают два типа связей углерод – водород: *аксиальные* (а), направленные перпендикулярно к плоскости молекулы (связи строго параллельны друг другу и чередуются вверх-вниз от плоскости кольца), и *экваториальные* (е), направленные радиально от кольца к периферии молекулы. Экваториальное положение заместителя выгоднее аксиального:



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, отсюда – их возможность вступать в реакции замещения, но не присоединения.

6. Физические свойства циклоалканов

Подобно алифатическим соединениям алициклические углеводороды существуют в трех агрегатных состояниях: малые циклы находятся в газооб-

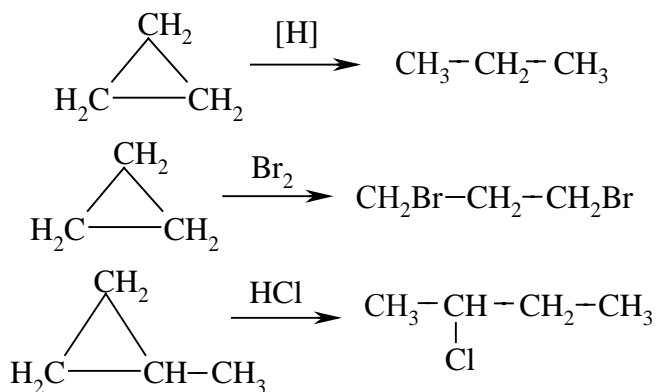
разном состоянии (циклопропан кипит при $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$, циклобутан при $-13\text{ }^{\circ}\text{C}$), средние циклы в нормальных условиях являются жидкостями (температура кипения циклопентана составляет $49\text{ }^{\circ}\text{C}$, циклогексана $81\text{ }^{\circ}\text{C}$), соединения с большими циклами – твердые вещества (камфан имеет температуру плавления $158\text{--}159\text{ }^{\circ}\text{C}$). Температуры кипения, плавления и плотности их выше, чем у соответствующих соединений алифатического ряда с тем же числом углеродных атомов. Циклоалканы плохо растворимы в воде и хорошо в эфире, четыреххлористом углероде и лигроине.

7. Химические свойства циклоалканов

Циклопарафины имеют много общего с алканами: химически они мало активны, горючи, атомы водорода могут в них замещаться галогенами. Но в строении циклоалканов имеется ряд особенностей, определяющих их химические свойства.

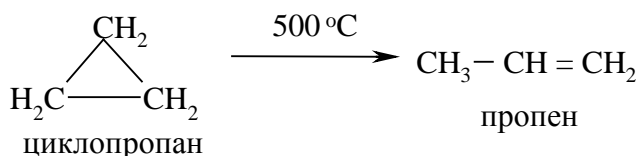
Превращение малых циклов

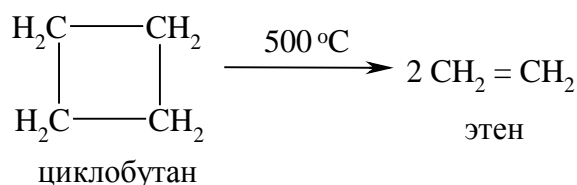
Реакции присоединения. Малые циклы (особенно циклопропан) неустойчивы и способны к разрыву, поэтому они склонны к реакциям присоединения, напоминая ненасыщенные соединения. Поэтому для них характерны реакции галогенирования, гидрирования, гидрогалогенирования. Например, циклопропан присоединяет бром с разрывом цикла, образуя 1,3-дибромпропан (правда, реакция идет труднее, чем с пропеном):



Аналогично ведет себя в этих реакциях и циклобутан.

Действие высоких температур. Малые циклы под воздействием высоких температур расщепляются с образованием алкенов:

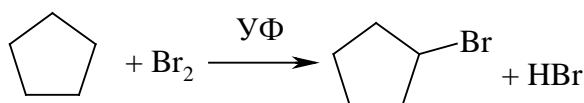




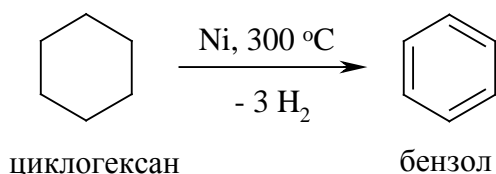
В отличие от алкенов циклопропан и циклобутан устойчивы к окислителям, они не реагируют с раствором перманганата калия и озоном.

Превращение средних и больших циклов

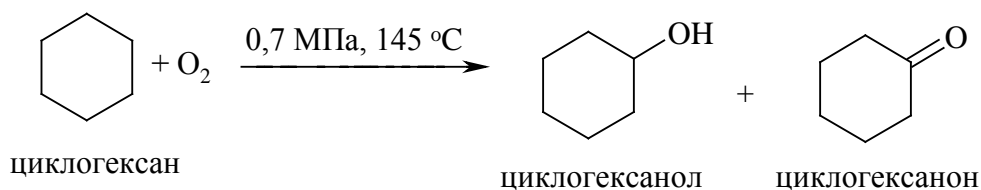
Реакции замещения. Средние циклы ($\text{C}_5\text{--C}_7$) вступают в реакции замещения, как и алканы:



Дегидрирование. Для циклоалканов важна реакция дегидрирования (отщепления водорода). Рассмотрим дегидрирование циклогексана, в результате которого образуется бензол.

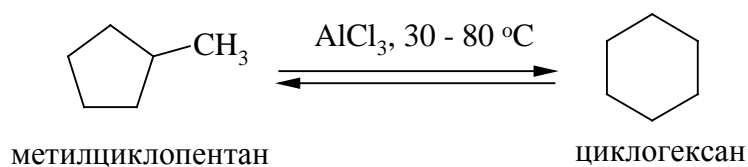


Действие окислителей. Алициклы значительно более устойчивы к действию окислителей, чем алкены, и устойчивость к окислителям повышается с увеличением цикла. Только при действии сильных окислителей циклоалканы окисляются до дикарбоновых кислот. Циклогексан при жидкофазном окислении воздухом при нагревании и под давлением образует сначала смесь циклогексанола и циклогексанона:



Далее эти продукты могут быть окислены действием концентрированной азотной кислоты, перманганата калия или хромовой кислотой с образованием двухосновной адипиновой кислоты.

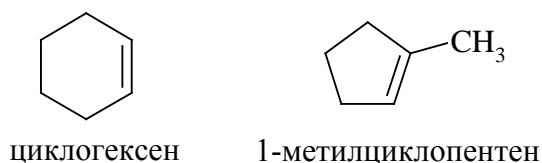
Изомеризация циклов. Циклы разного размера могут превращаться друг в друга. Уменьшение размеров цикла сопровождается увеличением напряженности, то есть повышением энергии цикла, поэтому соответствующие переходы реализуются, когда энергетические различия не слишком велики. Реакции с расширением цикла, сопровождающиеся уменьшением энергии напряжения, идут достаточно легко и характерны для всех средних циклов:



В состоянии равновесия соотношение продукта к исходному веществу составляет 3 : 1.

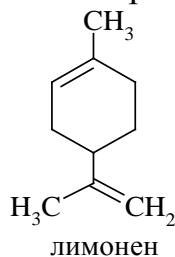
8. Терпены

Алициклические углеводороды могут содержать двойную связь – *цикло-лоалкены*:



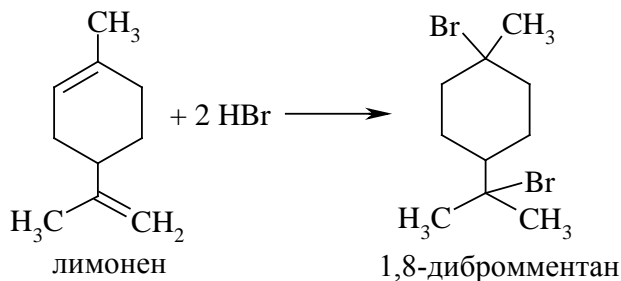
Названия такого рода соединений составляются по аналогии с нециклическими непредельными соединениями с добавлением приставки *цикло-*. Также имеется сходство в способах получения и химических свойствах.

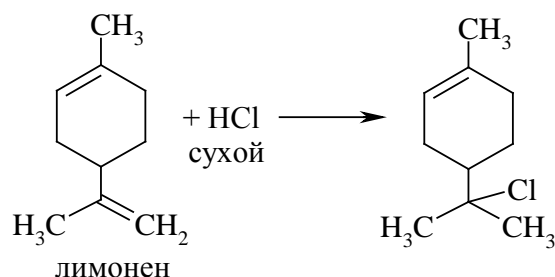
Наибольший интерес представляют природные циклические непредельные соединения – *терпены*. В лимонном масле и в скипидаре содержится один из простейших моноциклических терпенов – *лимонен*:



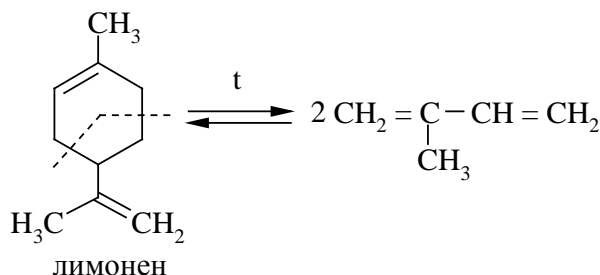
В природе лимонен находится в масле лимонных и апельсиновых корок, в тминном, укропном, сельдереевом, бергамотовом, в хвойных маслах, а также в скипидаре.

К лимонену бромистый водород присоединяется в соответствии с правилом Марковникова:

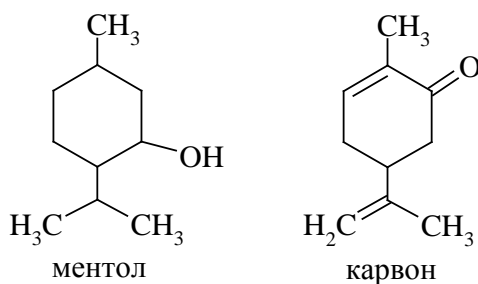




При его пиролизе могут быть легко получены две молекулы изопрена.



Из кислородных производных со скелетом лимонена большое значение имеют *ментол* и *карвон*:



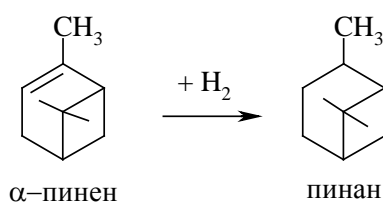
Бициклические терпены содержат в молекуле два кольца и одну двойную связь. В основе бициклических терпенов лежат углеводороды каран, пинан и камфан. Наибольшее практическое значение имеет бициклический терпен – *α-пинен*:



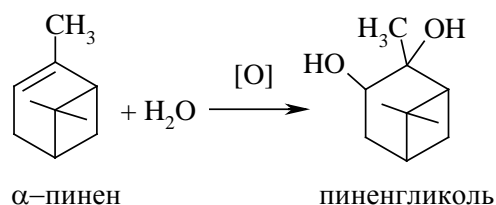
Основным источником получения пинена является скипидар.

Химические свойства пинена.

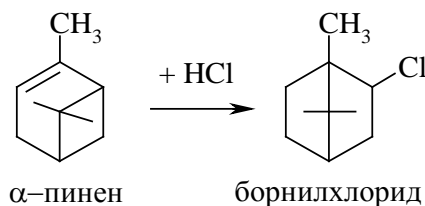
1. При гидрировании пинена в присутствии платины легко образуется пинан (предельный бициклический углеводород):



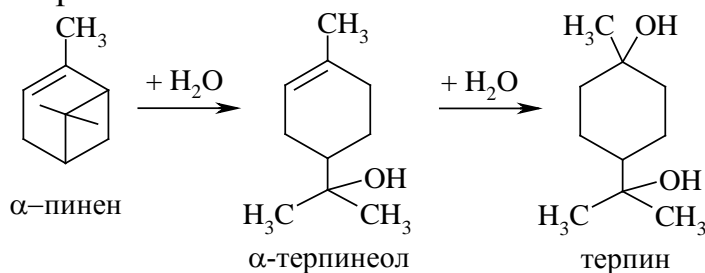
2. При окислении перманганатом калия пинен дает пиненгликоль:



3. Химические реакции даже простейших терпенов весьма сложны и проходят, как правило, с перегруппировками, приводящими к изменению углероданого скелета. Так, например, при присоединении сухого хлороводорода к α -пинену образуется борнилхлорид (искусственная камфора):



4. При нагревании с разбавленными кислотами (серной, азотной) пинен присоединяет в определенных условиях одну или две молекулы воды, образуя α -терпинеол или терпин:



Эта реакция лежит в основе промышленного метода получения терпина, который используется в виде терпингидрата в медицине и для синтеза α -терпинеола.

9. Практическое значение алициклических углеводородов

Циклопарафины широко распространены в природе: входят в состав нефти, эфирных масел и др. Они находят применение в разных областях народного хозяйства. Так, *циклопентан* используется в разных синтезах и как добавка к моторному топливу для повышения качества. *Циклогексан* применяется в синтезе полупродуктов при производстве синтетических волокон *наилона* и *капрона*. *Мускон*, выделяемый из желез самца мускусной кабарги, а в настоящее время получаемый более дешевым синтетическим путем, широко используется в парфюмерии в качестве душистого вещества и фиксатора запаха. *Лимонен* и *пинен* используются в приготовлении медицинских препаратов.

Вопросы и упражнения

1. На чем основана классификация алициклических углеводородов?

2. Какова общая формула углеводородов гомологического ряда циклоалканов?

3. В чем особенности строения и свойств малых циклов?

4. Какие виды изомерии характерны для циклоалканов?

5. Напишите и назовите по систематической номенклатуре все возможные циклические углеводороды с молекулярной формулой C_6H_{12} , C_8H_{16} .

6. Получите всеми возможными способами: циклопропан, циклобутан, 1,2-диметилциклобутан, 1,3-диметилциклобутан, циклопентан, 1,4-диметилциклогексан.

7. Из каких дигалогенпроизводных можно получить: метилциклопропан, 1,3-диметилциклобутан, 1,2-диметилциклопропан, 1,2-диметилциклобутан, 1,2,3-триметилциклопропан, 1,2-диметилциклопентан, 1,2,3,4-тетраметилциклобутан.

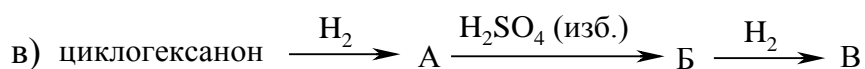
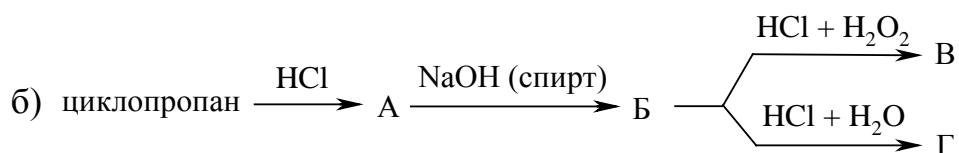
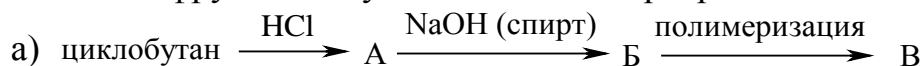
8. Используя кальциевые соли соответствующих дикарбоновых кислот, получите: циклопентан, метилциклопентан, циклогексан, 1,3-диметилциклопентан, 1,4-диметилциклогексан, циклогептан.

9. С точки зрения молекулярно-орбитальной теории образования химической связи изобразите строение циклопропана, циклогексана (конформации).

10. При действии брома на циклоалкан C_5H_{10} получено бромпроизводное, содержащее 69,6 % брома. Каковы возможные структурные формулы исходного углеводорода?

11. Подтвердите уравнениями реакций различия в сравнительной устойчивости трех-, четырех-, пяти- и шестичленных циклов.

12. Расшифруйте следующие цепочки превращений:

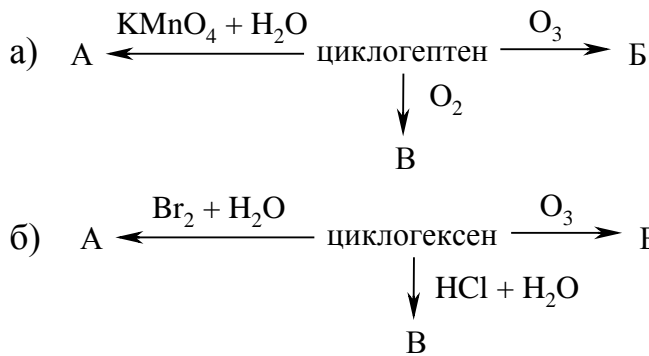


13. Охарактеризуйте циклические непредельные углеводороды. Терпены как природные представители циклических углеводородов.

14. Какие соединения образуются при действии на циклопентен: а) бромной воды; б) хлороводорода; в) водного раствора перманганата калия; г) озона.

15. Напишите для лимонена и пинена уравнения реакций со следующими веществами: а) $Br_2 + H_2O$; б) $2 Br_2 + H_2O$; в) HCl ; г) $H_2O (H^+)$; д) $KMnO_4 + H_2O$.

16. Расшифруйте следующие цепочки превращений:



Проверь себя

1. Общая формула гомологического ряда циклоаканов:

- а) C_nH_{2n+2} , б) C_nH_{2n} ,
в) C_nH_{2n-2} , г) C_nH_{2n+1} .

2. Как меняется устойчивость циклоканов с увеличением количества углеродных атомов в цикле?

- а) увеличивается, б) уменьшается,
в) не меняется, г) не зависит.

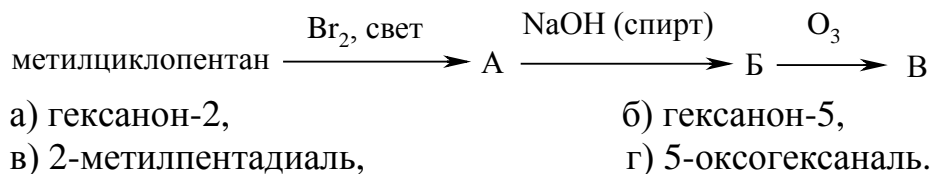
3. Какое соединение получится при действии металлического натрия на 1,4-дибром-3-метилпентан?

- а) метилциклопентан, б) 1,2-диметилциклобутан,
в) 3-метилпентадиол-1,3, г) 1,2,3,4-тетарметилциклооктан.

4. Какое соединение получится в реакции действия бромводорода на 1,2-диметилциклобутан?

- а) 2-бром-3-метилпентан,
в) 2-бромгексан,
- б) 2-бром-2,3-диметилбутан,
г) 1-бром-3-метилпентан.

5. Какое соединение получится в результате следующей цепочки превращений:



Тема 6. Ароматические углеводороды

1. Ароматичность.
2. Нахождение аренов в природе.
3. Классификация ароматических углеводородов.
4. Бензол как родоначальник гомологического ряда аренов.
5. Гомологи бензола.
6. Нафталин и его свойства.
7. Практическое значение аренов.

1. Ароматичность

Ароматичность – особое свойство некоторых химических соединений, благодаря которому сопряженное кольцо ненасыщенных связей проявляет аномально высокую стабильность; большую чем ту, которую можно было бы ожидать только при одном сопряжении.

Ароматичность не имеет непосредственного отношения к запаху органических соединений, и является понятием, характеризующим совокупность структурных и энергетических свойств некоторых циклических молекул, содержащих систему сопряженных двойных связей. Термин «ароматичность» был предложен потому, что первые представители этого класса веществ обладали приятным запахом.

К *ароматическим соединениям (аренам)* относят обширную группу молекул и ионов разнообразного строения, которые соответствуют *критериям ароматичности*:

1) склонность к реакциям замещения, а не присоединения (определяется легче всего исторически первый признак, пример – бензол, в отличие от этилена, не обесцвечивает бромную воду);

2) выигрыш по энергии, в сравнении с системой несопряженных двойных связей. Также называется *энергией резонанса* (выигрыш настолько велик, что молекула претерпевает значительные преобразования для достижения ароматического состояния, например, циклогексадиен легко дегидрируется до бензола, двух и трехатомные фенолы существуют преимущественно в форме фенолов, а не кетонов и т. д.);

3) наличие самой плоскости, в которой лежат все атомы, образующие ароматическую систему. При этом кольца π -электронов, образующиеся при сопряжении двойных связей (либо электронов, входящих в кольцо гетероатомов), лежат над и под плоскостью ароматической системы;

4) практически всегда соблюдается **правило Хюккеля**: ароматичной может быть лишь система, содержащая (в кольце) $4n + 2$ электронов (где $n = 0, 1, 2, \dots$). Система, содержащая $4n$ электронов, является антиароматичной (в упрощенном понимании это обозначает избыток энергии в молекуле, не-

равенство длин связей, низкая стабильность – склонность к реакциям присоединения).

В современной физической органической химии выработана общая формулировка критерия ароматичности:

Ненасыщенная циклическая или полициклическая диатропная молекула или ион может рассматриваться как ароматическая, если все атомы цикла входят в полностью сопряженную систему таким образом, что в основном состоянии все π -электроны располагаются только на связывающих молекулярных орбиталях аннулярной (замкнутой) оболочки.

Простейшим и самым распространенным представителем аренов является бензол. Кроме бензольного кольца и его конденсированных аналогов, ароматические свойства проявляют многие гетероциклы: пиррол, фуран, тиофен, пиридин, индол, оксазол и др. При этом в шестичленные циклы гетероатом отдает свои валентные электроны, а в 5-атомных – неподеленную электронную пару. Эти соединения играют большую роль в органической химии и обладают многими химическими свойствами, свойственными только этому классу соединений.

Ароматизация – образование ароматических углеводородов из соединений других классов. Процессы ароматизации протекают также в условиях биохимического синтеза в растениях, животных и микроорганизмах. В промышленности широко применяют процессы ароматизации продуктов переработки нефти для увеличения содержания в них ароматических углеводородов.

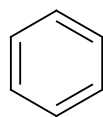
2. Нахождение аренов в природе

Нефть является одним из основных источников аренов. Главным источником получения нафталина является каменноугольная смола, содержащая до 10 % нафталина. Наряду с нафталином в каменноугольной смоле содержатся антроцен, фенантрен и большое число других углеводородов с конденсированными циклами. Бензол и его гомологи бесконечно распространены в природе, обязательно входит в состав любых живых белковых организмов. Азулен – изомер нафталина, содержащий в себе 5- и 7-членное кольца, встречается в эфирных маслах (распространенность гораздо меньше, чем у бензола и нафталина).

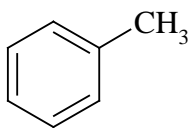
3. Классификация ароматических углеводородов

В общих чертах ароматические углеводороды можно классифицировать следующим образом:

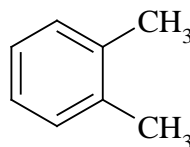
1. *Моноядерные арены.* Представлены бензолом и его гомологами:



бензол

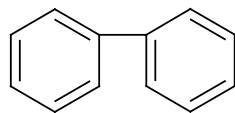


толуол

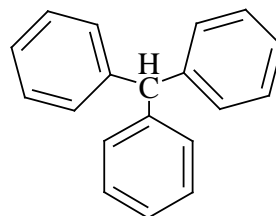


m-ксилол

2. *Полиядерные неконденсированные арены*, в которых арильные ядра соединены между собой одинарными связями:

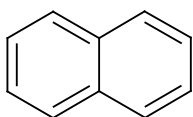


дифенил

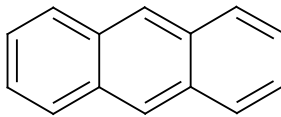


трифенилметан

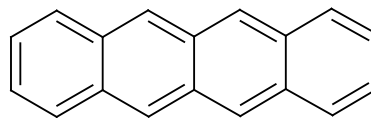
3. *Полиядерные конденсированные арены* (ароматические ядра, имеющие не менее двух общих углеродных атомов, входящих одновременно в состав соседних циклов):



нафталин



антрацен



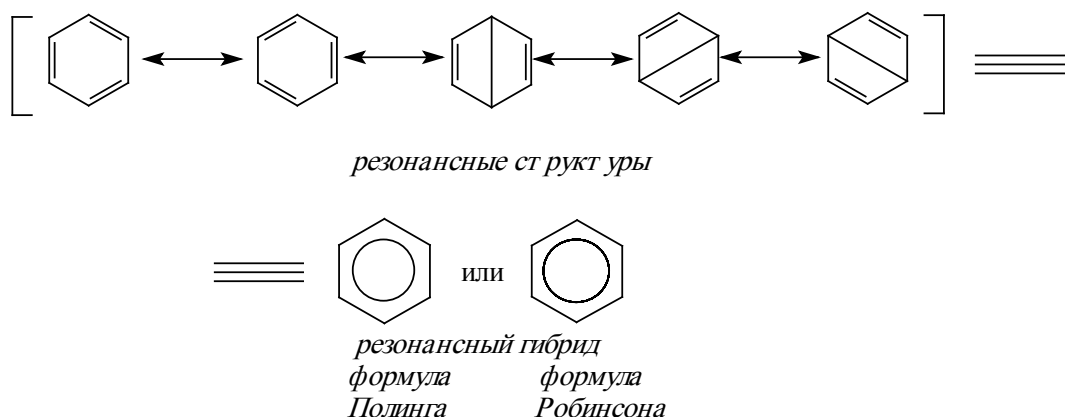
тетрацен

4. Бензол как родоначальник гомологического ряда аренов

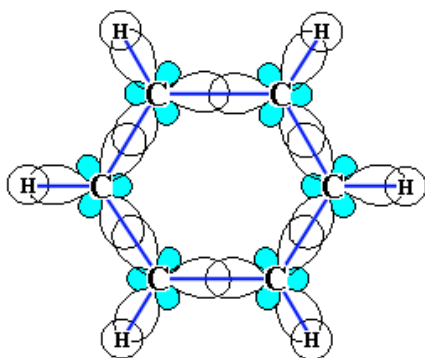
Бензол – родоначальник углеводородов ароматического ряда. Впервые бензол описал немецкий химик Иоганн Глаубер, который получил это соединение в 1649 году в результате перегонки каменноугольной смолы. Но названия вещество не получило, и состав его был неизвестен. Поэтому свое второе рождение бензол получил благодаря работам Майкла Фарадея, выделившего это вещество из жидкого светильного газа в 1825 году. Вскоре, в 1833 году, получил бензол (при сухой перегонке кальциевой соли бензойной кислоты) и немецкий физик-химик Эйльгард Мичерлих. Именно после этого получения вещество стали называть бензолом.

Способы получения бензола. Наиболее старый метод промышленного получения бензола: выделение его из предварительно охлажденных пирогазовых продуктов коксования каменных углей абсорбцией органическими поглотителями, например, маслами каменно-угольного и нефтяного происхождения. Для отделения поглотителя используют перегонку с водяным паром. Бензол выделяют также из жидких продуктов пиролиза нефтепродуктов, образующихся в производстве этилена и пропилена. При избытке ресурсов толуола бензол производят деалкилированием последнего, которое проводят термическим способом при 600–820 °С в присутствии H_2 и водяного пара, или каталитически при 227–627 °С в присутствии цеолитов или оксидных ка-

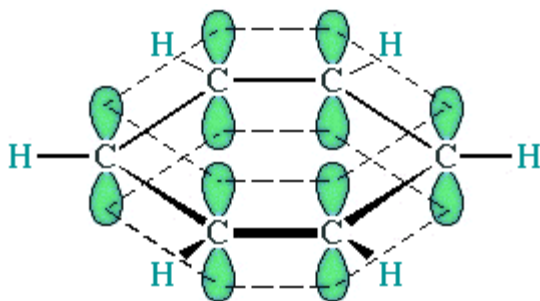
альная структура бензола лучше всего описывается набором из нескольких десятков *резонансных структур*:



Каждый из шести атомов углерода в молекуле бензола находится в состоянии sp^2 -гибридизации и связан с двумя соседними атомами углерода и атомом водорода тремя σ -связями. Валентные углы между каждой парой π -связей равны 120° . Таким образом, скелет σ -связей представляет собой правильный шестиугольник, в котором все атомы углерода и все σ -связи C–C и C–H лежат в одной плоскости:



p -Электроны всех атомов углерода взаимодействуют между собой путем бокового перекрывания соседних $2p$ -АО, расположенных перпендикулярно плоскости σ -скелета бензольного кольца. Они образуют единое циклическое π -электронное облако, сосредоточенное над и под плоскостью кольца:

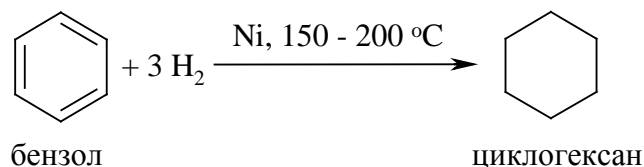


Все связи C–C в бензоле равноценны, их длина равна 0,140 нм, что соответствует промежуточному значению между длиной простой связи (0,154 нм) и двойной (0,134 нм).

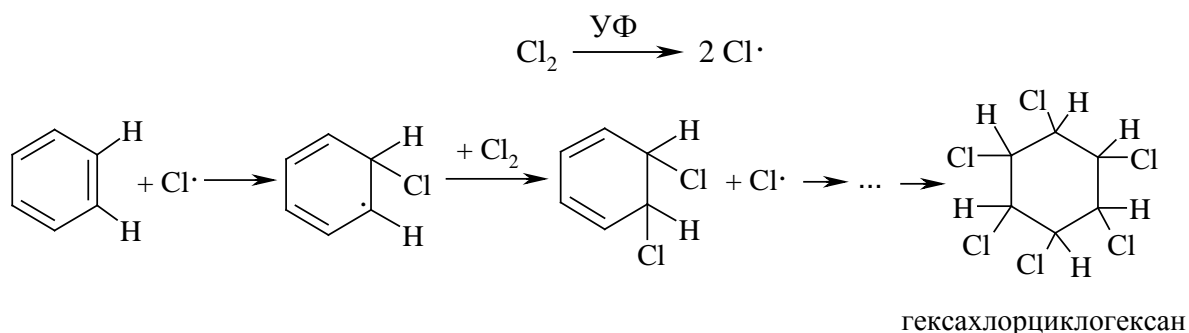
Химические свойства бензола

Реакции присоединения. Реакции присоединения не характерны для ароматических соединений. В случае, когда они все же осуществляются, то требуют особых, часто жестких условий, и идут с трудом.

Гидрирование бензола происходит при действии молекулярного водорода в присутствии катализатора при высоких давлении и температуры:

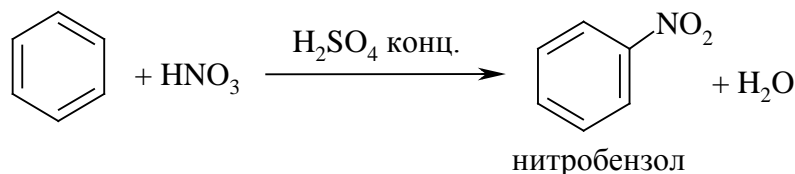


Присоединение галогенов. Галогены могут присоединяться по двойным связям ароматического кольца при облучении УФ-светом (Ad_R):

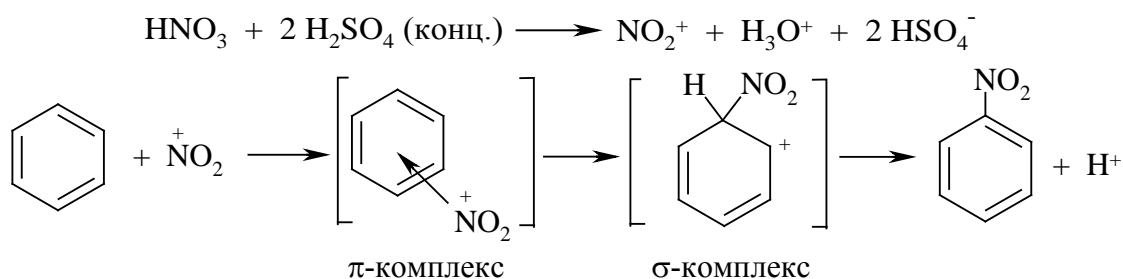


Реакции замещения. Типичными реакциями для бензола и всех ароматических углеводородов являются реакции электрофильного замещения. Водород бензольного кольца может замещаться на галоген, нитрогруппу, сульфогруппу, алкильный и ацильный радикалы.

Нитрование. Бензол и его гомологи нитруются смесью концентрированных азотной и серной кислот в соотношении 1 : 2 (нитрующая смесь). Серная кислота как катализатор способствует образованию из азотной кислоты электрофильной частицы – катион нитрония (NO_2^+):

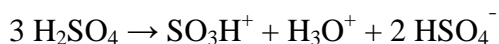


Механизм:

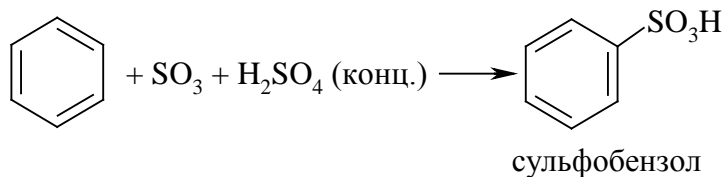


Сульфирование бензола проводят концентрированной серной кислотой (трехкратный избыток) при 100 °С или олеумом при комнатной температуре.

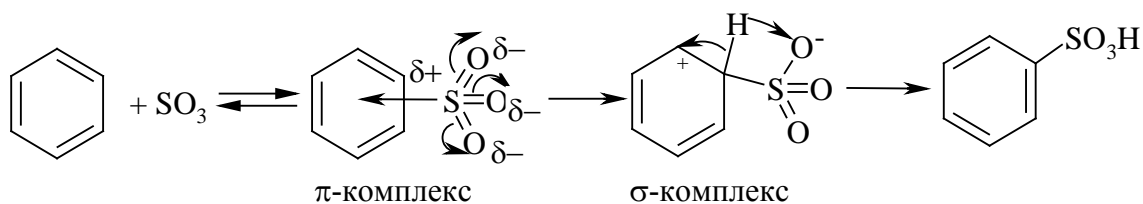
Сульфирующей частицей является катион *сульфония* (SO_3H^+), образующийся в серной кислоте в результате следующего превращения:



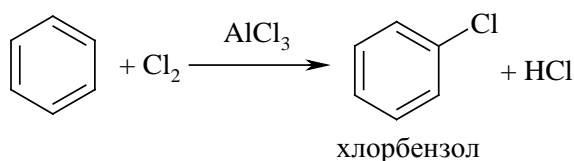
В олеуме активным сульфирующим агентом является серный ангидрид.



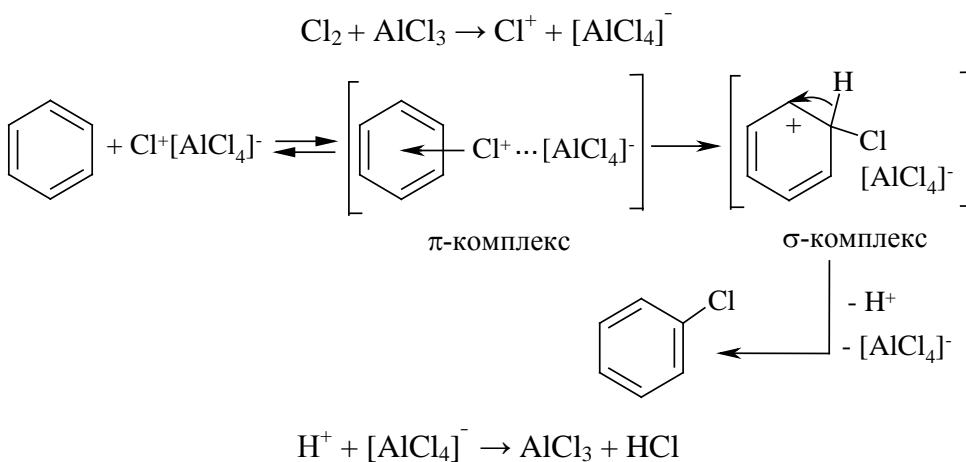
Механизм:



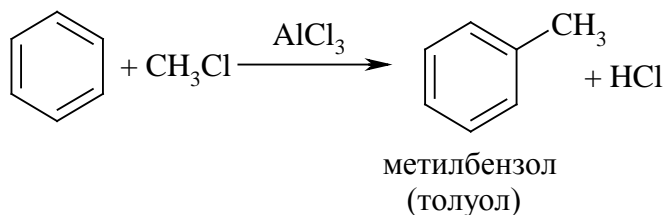
Галогенирование бензола и его гомологов идет в присутствии галогенидов железа или алюминия (кислот Льюиса). Реакция идет без нагревания. Катализатор необходим для образования электрофильной частицы.



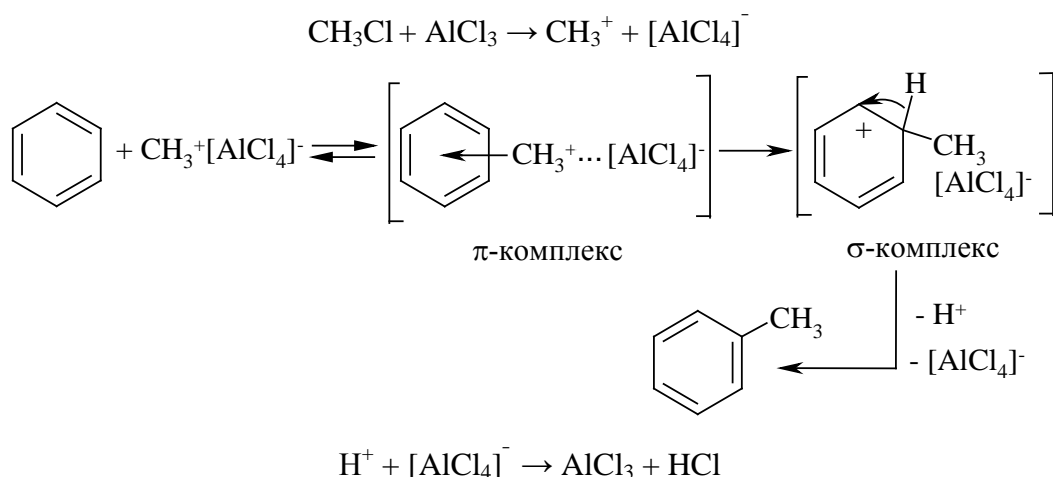
Механизм:



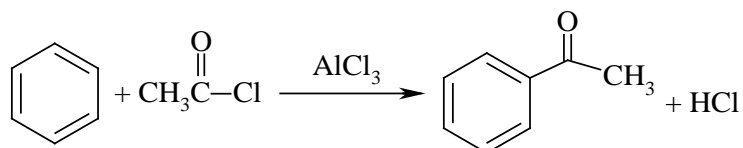
Алкилирование (реакция Фриделя – Крафтса) так же как и галогенирование проводится в присутствии в качестве катализаторов кислот Льюиса:



Механизм:



Ацилирование. Реагентами ацилирования являются ангидриды и галогенангидриды кислот, причем реакция протекает в присутствии галогенидов металлов.

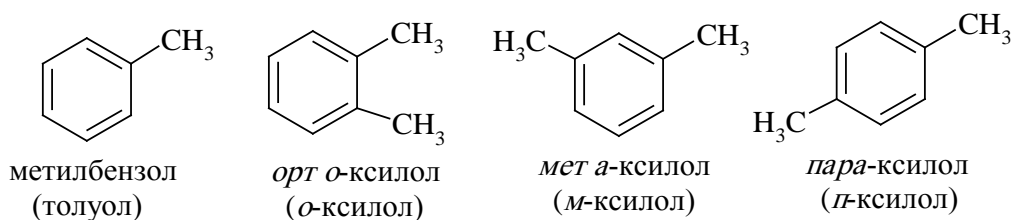


Механизм реакции аналогичен предыдущему.

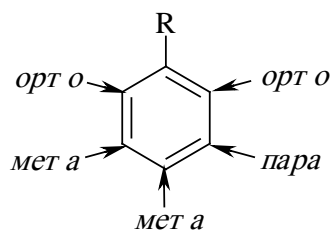
5. Гомологи бензола

Гомологи бензола – соединения, образованные заменой одного или нескольких атомов водорода в молекуле бензола на углеводородные радикалы (R): $\text{C}_6\text{H}_5\text{--R}$ (алкилбензол), $\text{R--C}_6\text{H}_4\text{--R}$ (диалкилбензол). Общая формула гомологического ряда бензола $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$ ($n \geq 6$).

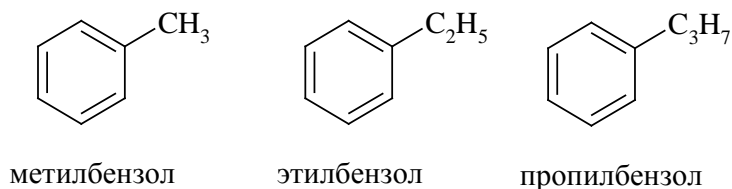
Номенклатура. В ряду гомологического ряда бензола широко используются *тривиальные* названия (толуол, ксилол, кумол и т. п.).



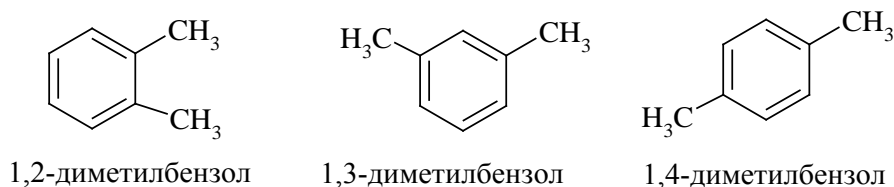
Для дизамещенных бензолов $\text{R--C}_6\text{H}_4\text{--R}$ используется также и другой способ построения названий, при котором положение заместителей указывают перед тривиальным названием соединения приставками: *орто*- (*о*-) заместители у соседних атомов углерода кольца, то есть 1, 2-; *мета*- (*м*-) заместители через один атом углерода (1, 3-); *пара*- (*п*-) заместители на противоположных сторонах кольца (1, 4-).



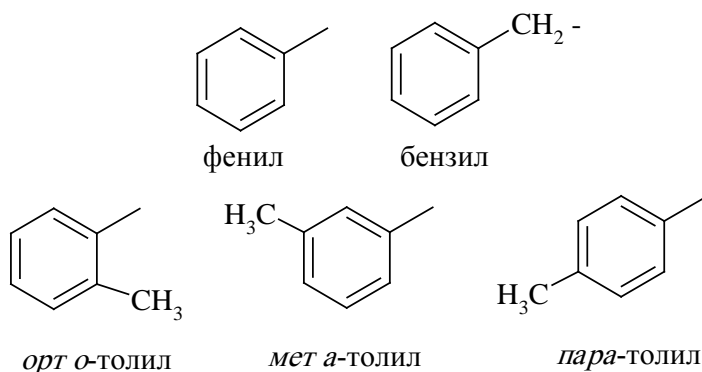
Систематические названия строят из названия углеводородного радикала (приставка) и слова *бензол* (корень):



Если радикалов два или более, их положение указывается номерами атомов углерода в кольце, с которыми они связаны. Нумерацию кольца проводят так, чтобы номера радикалов были наименьшими. Например:



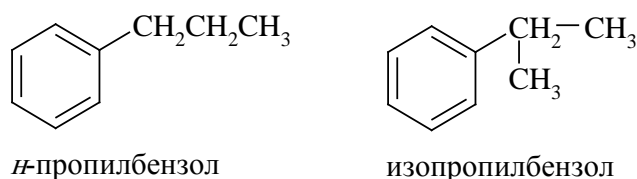
Ароматические одновалентные радикалы имеют общее название «*арил*». Из них наиболее распространены в номенклатуре органических соединений:



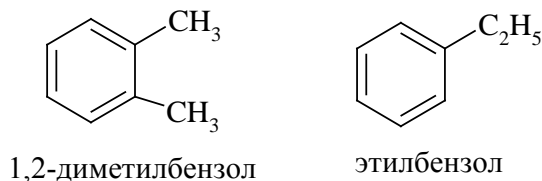
Изомерия. Для аренов характерна только структурная изомерия. Она бывает нескольких видов:

1) изомерия положения заместителей для *ди*-, *три*- и *тетра*-замещенных бензолов (например, *о*-, *м*- и *п*-ксилолы);

2) изомерия углеродного скелета в боковой цепи, содержащей не менее 3-х атомов углерода:

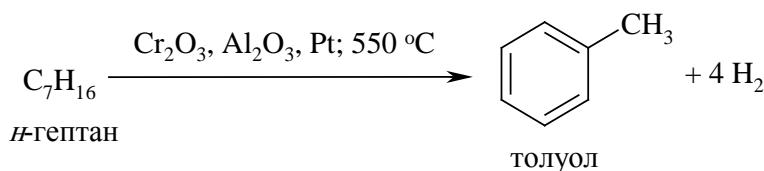


3) изомерия заместителей R, начиная с R = C₂H₅:



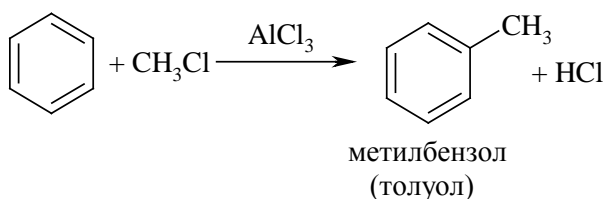
Пространственная изомерия относительно бензольного кольца в алкилбензолах отсутствует.

Способы получения гомологов бензола. Основным источником гомологов бензола, как и самого бензола, является нефть и каменноугольная смола. Однако не любая нефть содержит арены, поэтому большую часть их получают ароматизацией выделяемых из нефти алканов. Процесс ароматизации включает реакции *дегидроциклизации* и *дегидрогенизации* алканов, которые протекают при высоких температурах и требуют присутствия катализаторов:

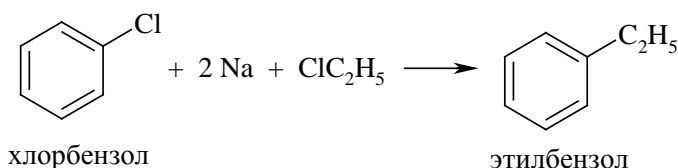


В лабораторных условиях гомологи бензола получают следующими реакциями:

1) алкилирование (реакция Фриделя – Крафтса):

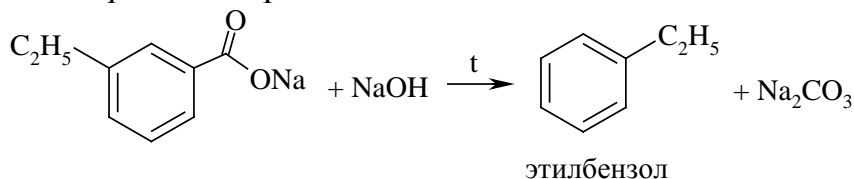


2) реакция Вюрца – Фиттига:



Механизм реакции тот же, что и в случае получения алканов (реакция Вюрца). Недостатком реакции является образование побочных продуктов (в приведенном примере – дифенила и *n*-бутана).

3) декарбоксилирование ароматических кислот:



Физические свойства аренов. Бензол и его ближайшие гомологи – бесцветные жидкости со специфическим запахом. Ароматические углеводороды легче воды и в ней не растворяются, однако легко растворяются в органических растворителях – спирте, эфире, ацетоне. Физические свойства не-

которых аренов представлены в таблице 11.

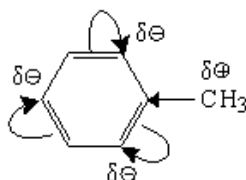
Таблица 11

Физические свойства некоторых аренов

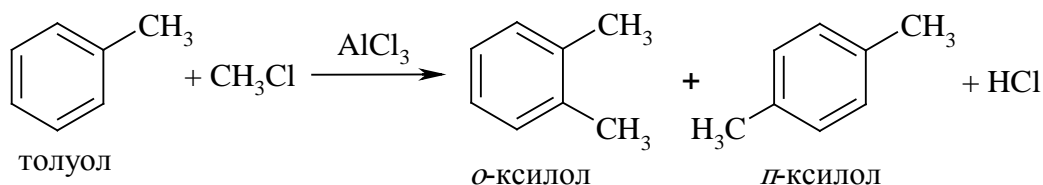
Название	Формула	Т.пл., °C	Т.кип., °C	d_4^{20}
Бензол	C_6H_6	+5,5	80,1	0,8790
Толуол (метилбензол)	$C_6H_5CH_3$	-95,0	110,6	0,8669
Этилбензол	$C_6H_5C_2H_5$	-95,0	136,2	0,8670
Ксилол (диметилбензол) <i>орто</i> - <i>мета</i> - <i>пара</i> -	$C_6H_4(CH_3)_2$	-25,18	144,41	0,8802
		-47,87	139,10	0,8642
		-13,26	138,35	0,8611
Пропилбензол	$C_6H_5(CH_2)_2CH_3$	-99,0	159,20	0,8610
Кумол (изопропилбензол)	$C_6H_5CH(CH_3)_2$	-96,0	152,39	0,8618
Стирол (винилбензол)	$C_6H_5CH=CH_2$	-30,6	145,2	0,9060

Химические свойства гомологов бензола. Реакции гомологов бензола можно разделить на две группы: реакции с участием бензольного кольца и реакции с участием боковой цепи.

Реакции по бензольному кольцу. Наиболее характерны для гомологов бензола реакции электрофильного замещения. Они аналогичны и протекают по тому же механизму, что и в случае бензола. Но в случае гомологов необходимо отметить, что метильная группа, как и все другие алкильные радикалы, являются донорами электронной плотности (активируют бензольное кольцо). Это способствует тому, что скорость протекания реакций электрофильного замещения в случае гомологов увеличивается по сравнению с бензолом.



При этом алкильные радикалы являются *ориентами I рода*, то есть активируют *орто*- и *пара*-положения бензольного кольца. Поэтому в результате реакций электрофильного замещения получаются *орто*- и *пара*-замещенные соединения:

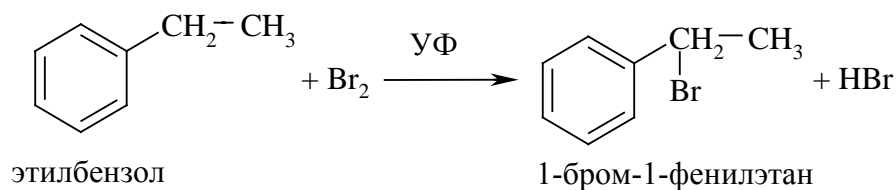


Реакции по боковой цепи. В результате смещения электронной плотности связи между бензольным кольцом и атомом углерода боковой цепи на последнем возникает частичный положительный заряд. Это обеспечивает поляризацию С–Н связей и подвижность атомов водорода у этого атома угле-

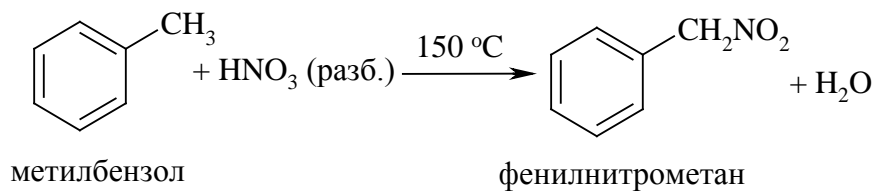
рода. В связи с этим для гомологов характерны реакции замещения и окисления.

Реакции радикального замещения:

1) галоидирование:

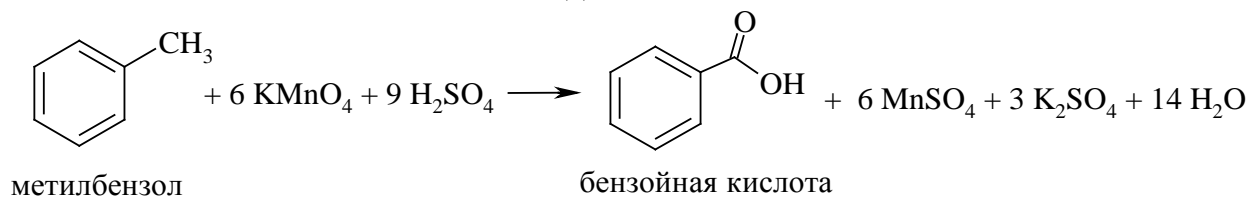


2) нитрование:



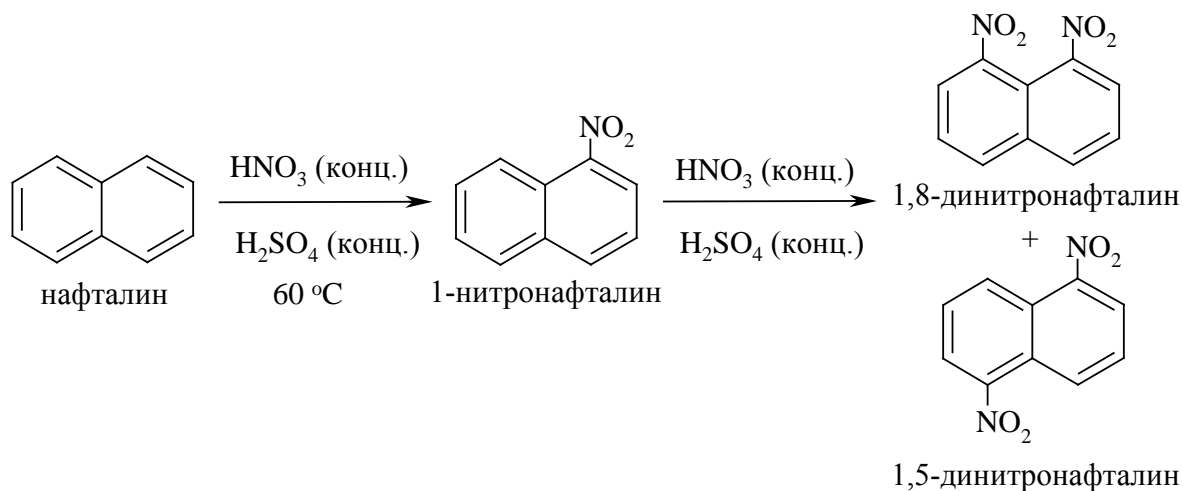
Приведенные реакции протекают по тем же правилам, что и для алканов, но гораздо легче.

Реакции окисления. Под действием кислого раствора перманганата калия гомологи бензола окисляются до бензойной кислоты:

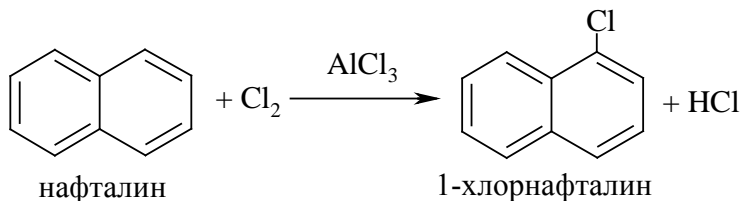


6. Нафталин и его свойства

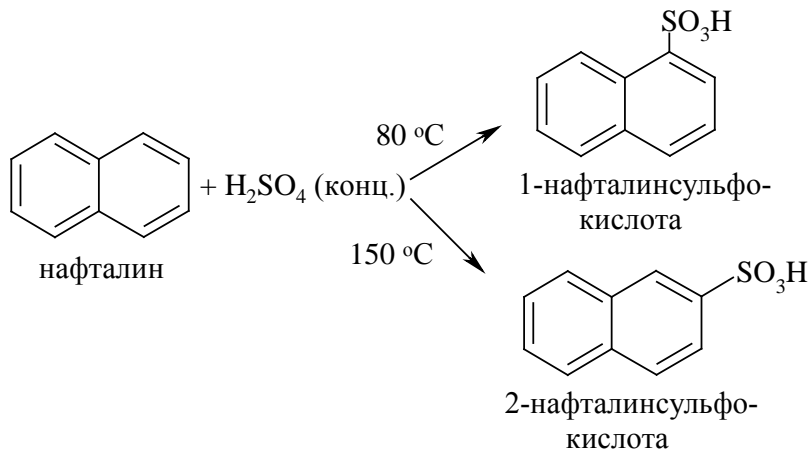
Для нафталина, как и для всех аренов, наиболее характерны реакции электрофильного замещения. Так, нафталин нитруется HNO_3 в растворе H_2SO_4 при 60°C с образованием 1-нитронафталина с примесью 2-нитронафталина (1,7–4,5 %); дальнейшее нитрование 1-нитронафталина при 80°C приводит к образованию смеси 1,5- и 1,8-динитронафталинов (1 : 2):



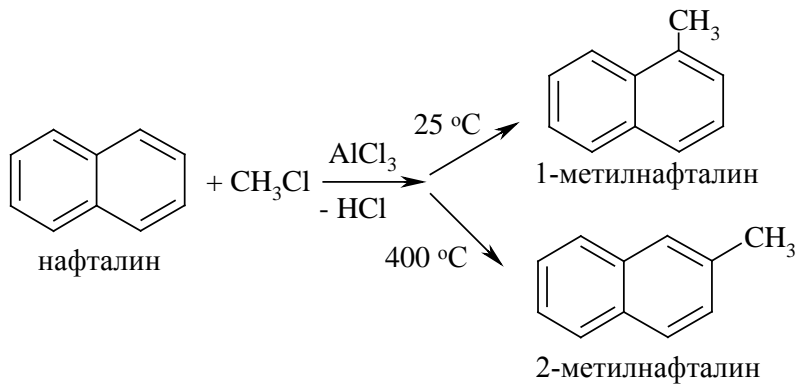
Хлорирование пропусканием Cl_2 в расплав нафталина при 110–120 °С в присутствии соединений Fe приводит к образованию 1-хлорнафталина (примесь около 5 % 2-хлорнафталина):



Сульфирование нафталина концентрированной H_2SO_4 при температуре ниже $80\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к 1-нафталинсульфокислоте, при температуре выше $150\text{ }^\circ\text{C}$ – к 2-нафталинсульфокислоте; при действии 20 %-ного олеума при $40\text{ }^\circ\text{C}$ 1-нафталинсульфокислота превращается в смесь 1,5- и 1,6-нафталиндисульфокислот, дальнейшее сульфирование которых 30 %-ным олеумом при $90\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к смеси 1,3,5- и 1,3,6-нафталинтрисульфокислот.



Нафталин легко вступает в реакцию Фриделя – Крафтса. Алкилирование нафталина идет обычно с низкими выходами; например, при взаимодействии нафталина с CH_3Cl при 25°C в присутствии AlCl_3 с выходом 11 % получается 2-метилнафталин. Нафталин алкилируется также в положение 2 при пропускании его смеси с алкилхлоридом над Al_2O_3 при 400°C .



Нафталин окисляется и гидрируется значительно легче, чем бензол. Действием Cr_2O_3 в CH_3COOH нафталин окисляется до 1,4-нафтохинона (выход 43 %), KMnO_4 в воде при 100°C до фталевой кислоты, воздухом при $350\text{--}500^\circ\text{C}$ в присутствии Mo_2O_3 или V_2O_5 до фталевого ангидрида:

4. Какие противоречия существуют между структурной формулой Кекуле и свойствами бензола?

5. Объясните строение бензола с точки зрения молекулярно-орбитальной теории образования химической связи.

6. Привести примеры ароматических систем с разным числом обобществленных электронов.

7. Напишите и назовите все возможные ароматические углеводороды следующего состава: C_8H_{10} , C_9H_{12} .

8. Напишите структурные формулы: 2-метил-3-этилбензола; 1,3,5-триметилбензола; 1-метил-4-изобутилбензола; 1,4-диизопропилбензола; *o*-метилэтилбензола; *n*-диэтилбензол; *m*-метилизопропилбензола.

9. Получите всеми возможными способами: бензол, толуол, этилбензол, изопропилбензол.

10. Какие углеводороды образуются при действии металлического натрия на смесь следующих веществ: а) иодбензола и бромэтана; б) хлорбензола и 2-хлорпропана; в) бромбензола и 2-метил-2-хлорпропана; г) бромбензола и 2-хлор-2-метилбутана.

11. Предложите способ синтеза этилбензола из ацетилена и любых неорганических реагентов.

12. Сколько бензола можно получить из ацетилена объемом 10 м^3 , если выход бензола составляет 30 % от теоретического? Ответ: 3,48 кг.

13. Изобразить с точки зрения молекулярно-орбитальной теории образования связи строения толуола, этилбензола. Распределение электронной плотности в молекулах, тип гибридизации углеродных атомов, характеристики связей.

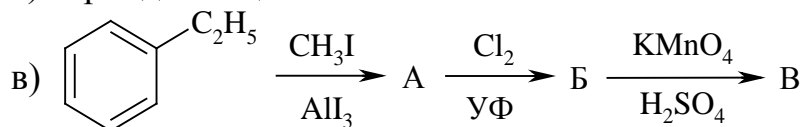
14. Напишите уравнения реакций для *втор*-пропилбензола со следующими реагентами: а) HNO_3 конц. + H_2SO_4 ; б) $Cl_2 + AlCl_3$; в) $C_2H_5Cl + AlCl_3$; г) $SO_3 + H_2SO_4$; д) $HCOCl + AlCl_3$; е) Br_2 (свет); ж) $KMnO_4 + H_2O$.

15. Напишите уравнения реакций нитрования этилбензола в следующих условиях: а) HNO_3 конц. + H_2SO_4 на холоде; б) HNO_3 разб. при нагревании.

16. Осуществите следующие превращения:

а) метан \rightarrow *n*-ксилол

б) карбид кальция \rightarrow этилбензол



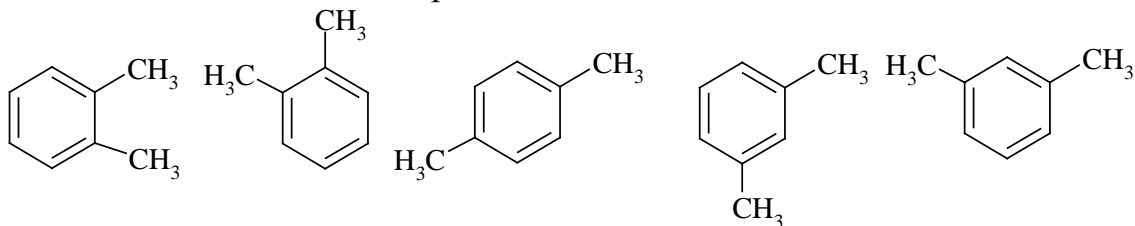
17. Сколько граммов толуола потребуется для получения тринитротолуола массой 113,5 г, если выход продукта составляет 82 % от теоретического? Ответ: 56 г.

Проверь себя

1. Общая формула гомологического ряда аренов:



2. Сколько веществ изображены ниже:



а) одно,

в) три,

б) два,

г) четыре.

3. При гидрировании бензола в присутствии платинового катализатора образуется

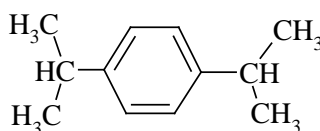
а) метан,

в) циклогексан,

б) бензол,

г) толуол.

4. Название ароматического углеводорода, имеющего следующее строение:

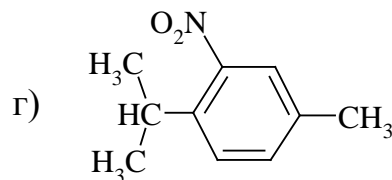
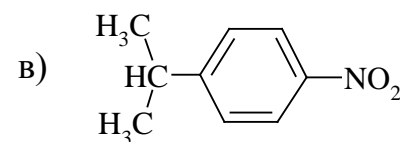
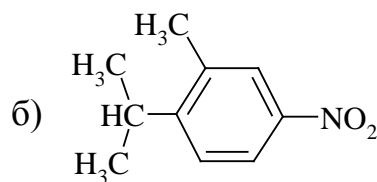
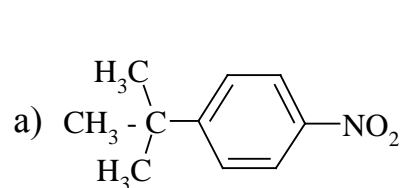
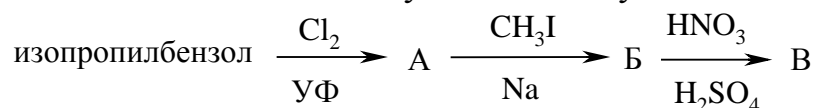
а) *o*-диизопропилбензол,

в) 1,4-дипропилбензол,

б) *m*-диизопропилбензол,

г) 1,4-диизопропилбензол.

5. Какое соединение получится в следующей цепочке превращений:



6. Какой объем оксида углерода (IV) выделится при сгорании в кислороде бензола количеством вещества 0,5 моль?

а) 11,2 л,

в) 67,2 л,

б) 33,6 л,

г) 22,4 л.

РАЗДЕЛ III

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

Углеводород образует функциональные производные, если один или более атомов водорода в нем замещается на другой атом или группу атомов, называемых *функциональной группой*. Обычно именно функциональная группа определяет химические свойства соединения.

Тема 1. Галогенпроизводные углеводородов

1. Изомерия и номенклатура галогенпроизводных.
2. Получение галогенпроизводных углеводородов.
3. Физические свойства галогенпроизводных.
4. Химические свойства галогенпроизводных.
5. Ди-, три- и полигалогенпроизводные.
6. Непредельные галогенпроизводные.
7. Ароматические галогенпроизводные.
8. Применение галогенпроизводных.

1. Изомерия и номенклатура галогенпроизводных

Галогенпроизводными углеводородов называют органические соединения, образующие при замене атомов водорода в углеводородах на атомы галогенов.

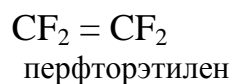
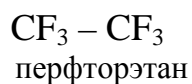
В зависимости от числа атомов водорода, замещенных галогеном, различают моно-, ди-, тригалогенпроизводные и т. д.

Номенклатура. Моногалогенпроизводные предельных углеводородов называют алкил галогенидами: их состав можно выразить общей формулой $C_nH_{2n+1}Hal$, где Hal может быть F, Cl, Br, I. Названия простейших моногалогенпроизводных часто производят от названий соответствующих радикалов, прибавляя к названию слова: хлористый, бромистый и т. д. Например, CH_3Cl – хлористый метил или метилхлорид.

Названия простых двухвалентных радикалов, получающихся отнятием двух атомов водорода от соседних атомов углерода, производят от названий соответствующих алкилов, присоединяя к ним суффикс *-ен*:



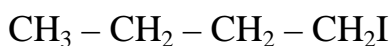
Галогенпроизводные, у которых все имевшиеся в молекуле атомы водорода замещены на галоген, называются пергалогенопроизводными:



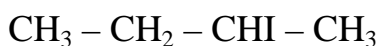
Номенклатура ИЮПАК производит названия галогенсодержащих соединений от названий углеводородов, причем впереди ставится название галогена и цифра, обозначающая при каком атоме углерода от начала цепи находится галоген:



Изомерия галогенпроизводных обусловлена изомерией углеродного скелета углеводорода и положением галогена. Так, замещением водорода в соединение с формулой C_4H_{10} получают первичный, вторичный и третичный галогеналкан:



бутилиодид



вторичный
бутилиодид

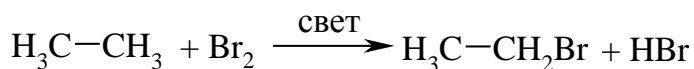


третичный йодистый
бутил

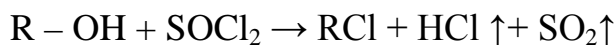
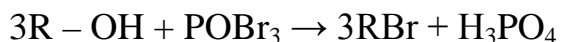
2. Получение галогенпроизводных углеводородов

Существует целый ряд реакций, позволяющих получать галогеналканы. Со многими из них мы познакомились при изучении химических свойств описанных выше классов соединений.

1. Наиболее распространенный способ получения бром- и хлоралканов – галогенирование алканов:



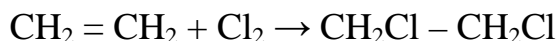
2. Галогенирование спиртов:



Этот способ имеет значительное распространение в лабораторной практике.

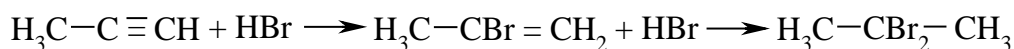
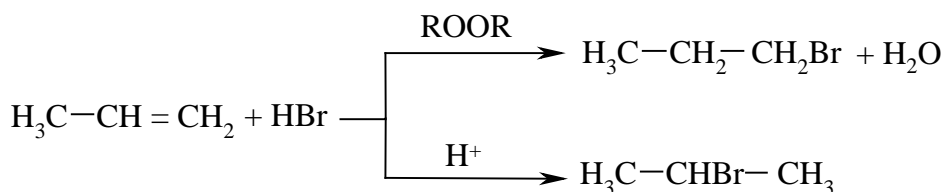
3. Присоединение к ненасыщенным углеводородам:

а) галогенирование:

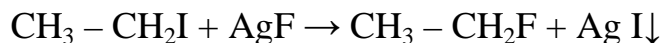


б) гидрогалогенирование:

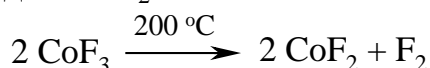




4. Получение фтористых алкилов:



Перфторалканы обычно получают, действуя на алканы CoF_3 , последний при 200 °С медленно выделяет F_2 :



3. Химические свойства галогенпроизводных углеводородов

Низшие алкилгалогениды – газообразные вещества, средние – жидкости, высшие – твердые тела. Рассматривая температуру кипения и относительную плотность некоторых галогеналканов, относящихся к нормальным первичным соединениям, легко заметить, что у йодзамещенных соединений относительная плотность и температура кипения выше, чем у соответствующих бромзамещенных, а у бромзамещенных плотность и температура кипения в свою очередь выше, чем у хлорзамещенных соединений. Таким образом, относительная плотность и температура кипения галогензамещенных углеводородов повышается с увеличением атомной массы галогена, входящего в состав молекулы.

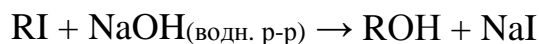
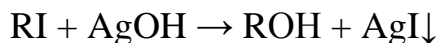
Относительная плотность галогенпроизводных понижается, а температура кипения повышается с увеличением длины углеродной цепи молекулы.

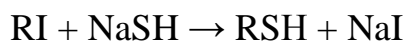
Галогеналкилы почти нерастворимы в воде. Низшие члены ряда обладают характерным запахом.

4. Химические свойства галогенпроизводных углеводородов

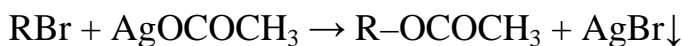
В молекулах галогенуглеводородов связь $\text{C}-\text{Hal}$ сильно поляризована, так как атом любого галогена обладает бóльшим сродством к электрону, чем атом углерода. Этот индуктивный эффект, следствием которого является возникновение недостатка электронной плотности (δ^+) на атоме углерода, связанным с атомом галогена, и определяет все реакции галогеналкилов.

1. Реакции нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода:

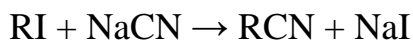




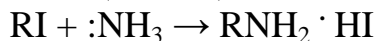
меркаптан



сложный эфир



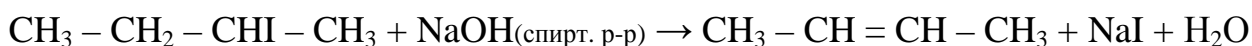
нитрил



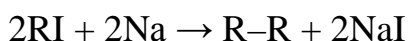
соль амина

Многие из этих реакций широко применяются в синтетической практике. Не смотря на большое число реакций нуклеофильного замещения атома галогена, все они протекают по одному и тому же механизму (см. тему «Классификация и механизм органических реакций»). Движущей силой всех этих реакций является взаимодействие разноименных зарядов у взаимодействующих соединений.

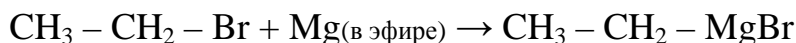
2. Реакция β -элиминирования:



3. Реакция Вюрца:



4. Получение магнийорганических соединений:



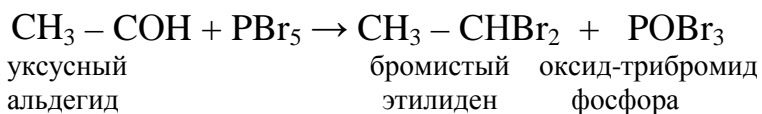
этилмагнийбромид

Образующиеся магнийорганические соединения, называемые *реактивом Гриньяра*, отличаются высокой реакционной способностью и часто применяются в разнообразных синтезах.

5. Ди-, три- и полигалогенпроизводные

Если у одного атома углерода находятся несколько атомов галогена, то связи C – Hal заметно укорочены. Поэтому полигалогенпроизводные в целом менее реакционноспособны, чем алкилгалогениды.

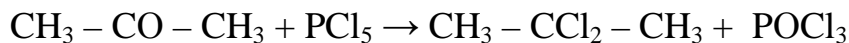
Дигалогенпроизводные с двумя атомами галогена при одном атоме углерода получают действием пятихлорида или пятибромид фосфора на альдегиды и кетоны:



уксусный
альдегид

бромистый
этилиден

оксид-трибромид
фосфора

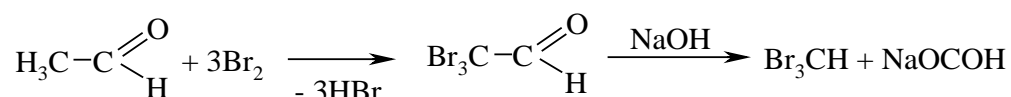


ацетон

хлористый
изопропилиден

оксид-трихлорид
фосфора

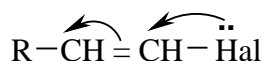
Тригалогенпроизводные (*галоформы*) получают действием соответствующего галогена в щелочном растворе на ацетальдегид:



6. Непредельные галогенпроизводные

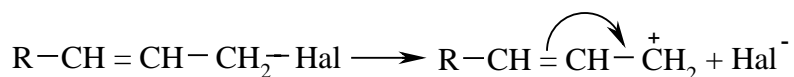
В соединениях, где атомы галогена и двойная связь расположены достаточно далеко друг от друга, каждая из функциональных групп реагирует независимо друг от друга. Близкое расположение функциональных групп приводит к изменению их реакционной способности.

Если атом галогена непосредственно связан с углеродом с кратной связью, то в таком соединении свободная электронная пара атома галогена сопряжена с π -электронами двойной связи:



Это проявляется в заметном укорачивании связи $\text{C}-\text{Hal}$ в следствии дополнительного взаимодействия, что приводит к сильному уменьшению реакционной способности таких соединений. Атомы галогена при двойной связи практически не реакционноспособны. Снижение реакционной способности на двойной связи сказывается меньше.

Напротив, у атома галогена в аллильном положении реакционная способность резко увеличивается. Этот факт объясняется тем, что способность таких соединений к диссоциации заметно повышена:

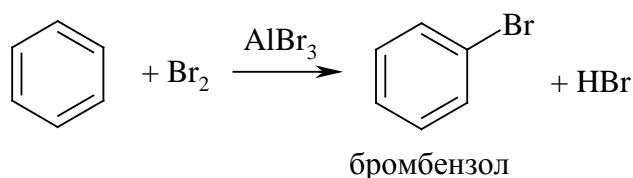


Образующийся при этом аллильный карбокатион стабилизируется в следствии стягивания π -электронной пары на положительно заряженный атом углерода. Поэтому образование такого карбокатиона энергетически более выгодно, чем алкилкарбокатиона.

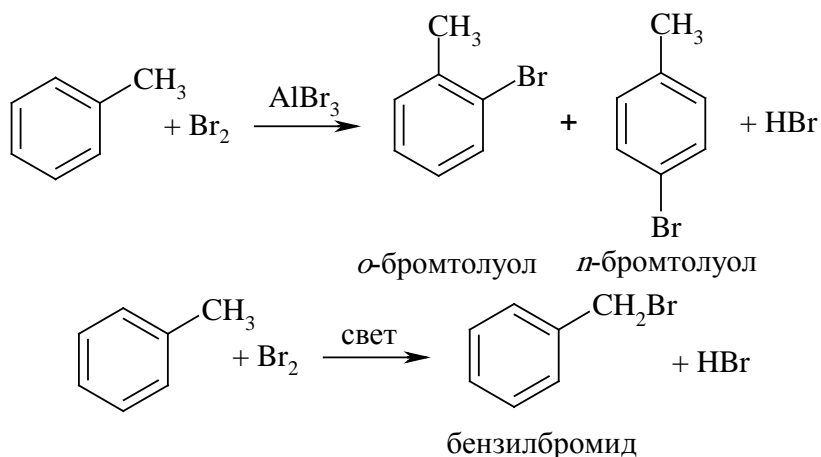
Все реакции замещения аллильного галогена идут по механизму S_N1 , и их скорость на несколько порядков выше, чем для реакций алкилгалогенидов.

7. Ароматические галогенпроизводные

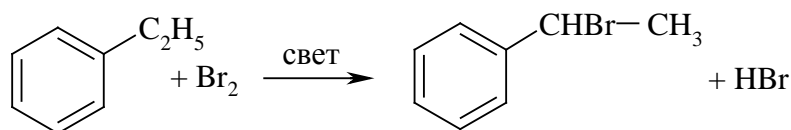
Ароматические галогенпроизводные получают галогенированием соответствующих ароматических соединений при действии на них галогеном в присутствии катализатора (кислоты Льюиса):



В алкилбензолах в зависимости от условий реакции замещение водорода галогеном может происходить как в ядре, так и в боковой цепи:

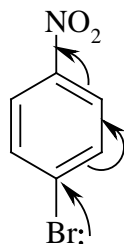


Галогенирование в боковую цепь идет всегда в α -положение. Образующийся при этом радикал наиболее устойчив:



Надо отметить, что HAl при бензильном радикале очень подвижен, поэтому это наиболее реакционно способное соединение.

Подвижность галогена в бензольном кольце, способность его к реакциям нуклеофильного замещения сильно увеличивается при наличии в ядре сильных электроноакцепторных заместителей (особенно в *o*- и *n*-положениях). Это происходит за счет увеличения δ^+ заряда на атоме углерода, связанном с атомом галогена:



В связи с пониженной электронной плотностью этот атом углерода может легко подвергнуться нуклеофильной атаке.

8. Применение галогенпроизводных

Многие галогенпроизводные используются в качестве реагентов в синтезе других веществ (например, хлоропрен при синтезе каучука). Наряду с этим они применяются в медицине как наркотические, анестезирующие и

дезинфицирующие средства (хлороформ, хлорэтан, йодоформ). В сельском хозяйстве галогенуглеводороды используются в качестве пестицидов. Полигалогеналканы – негорючие растворители. Четыреххлористый углерод применяется для тушения пожаров. Дифтордихлорметан в смеси с фтортрихлорметаном под техническим названием фреон широко используется в качестве хладагента для холодильников и кондиционеров. Непредельные галогенуглеводороды – сырье для производства пластмасс.

Вопросы и упражнения

1. Изобразите и назовите все возможные изомеры соединений с бруттоформулами $C_5H_{11}Cl$, $C_6H_{12}Br_2$ и $C_5H_{10}I$.
2. Изобразите с точки зрения молекулярно-орбитальной теории строения органических соединений и распределите электронную плотность в следующих соединениях: 2-иод-3-метилбутан, третбутилхлорид, 2-бромпропен, 3-иодпентен-1.
3. Получите всеми возможными способами хлористый этил, 2-иодпропан, 1-бромпропан, 2,3-дихлорбутан, 2,2-дибромпентан.
4. Напишите уравнения реакций взаимодействия 2-метилпропена с бромом и бромистым водородом.
5. Какие нужно взять исходные вещества для синтеза по реакции Вюрца, если в качестве побочных продуктов были получены 2,3-диметилбутан и бутан? Какова формула основного продукта реакции?
6. Из каких дигалогенопроизводных можно получить ацетилен?
7. Из 1-иодпропана через непредельный углеводород получите 2-иодпропан, из которого по реакции Вюрца синтезируйте 2,3-диметилбутан.
8. Осуществите следующие превращения:
этилен \rightarrow дибромэтан \rightarrow ацетилен \rightarrow тетрахлорэтан
9. Напишите уравнения реакции взаимодействия 2-метилпропена с бромной водой, хлорноватистой кислотой ($HOCl$) и бромистым водородом.
10. Осуществите следующие превращения:
пропин $\xrightarrow{HBr} A \xrightarrow{HBr} B$
11. Укажите условия введения галогена в бензольное кольцо и в боковую цепь на примере этилбензола. Расшифруйте механизм реакций.
12. Из любых неорганических соединений получите *o*-бромтолуол.
13. Осуществите следующие превращения:
ацетилен \rightarrow бензол \rightarrow этилбензол \rightarrow бензилметилхлорметан
14. Расположите соединения в порядке возрастания их реакционной способности в реакциях нуклеофильного замещения: метилхлорид, 2-хлорпропан, 3-хлорпропен, 2-хлорпропен, хлорбензол, бензилметилхлорметан.

Проверь себя

1. Сколько изомеров имеет галогенуглеводород следующего элементного состава: C_4H_9Cl ?

- б) пять,
г) семь.

2. Какой галогенводород получится в результате реакции взаимодействия 2-метилбутена-2 с бромоводородом под действием кванта света?

- а) 2-бром-2-метилбутан, б) 2-бром-3-метилбутан,
в) 3-бром-3-метилбутан, г) 2-бром-3-метилбутен.

3. Какое соединение образуются при действии на 1,2-дибромэтан водной щелочи?

- а) этен, б) этин,
в) 1,2-дигидроксоэтан, г) этан.

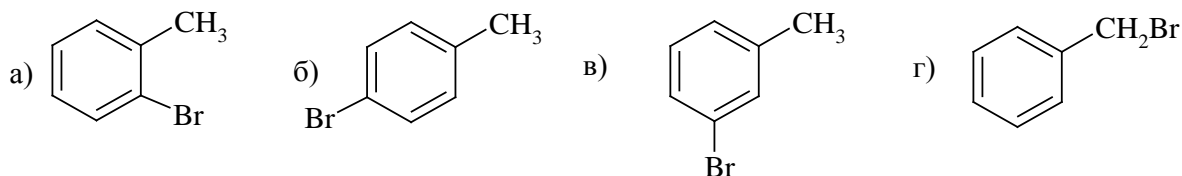
4. Какое соединение образуются при действии на 1,1-дибромэтан спиртовой щелочи?

- а) этен, б) этин,
в) 1,1-дигидроксоэтан, г) этаналь.

5. Какие галогенпроизводные необходимо использовать для получения 2,2,3-триметилбутана в реакции Вюрца?

- а) хлорпропан и хлоризопропан,
б) метилхлорид и гексилхлорид,
в) хлоризопропан и тетрабутилхлорид,
г) хлоризопропан и изобутилхлорид.

6. Какое соединение образуется при взаимодействии толуола с бромом под действием кванта света?



7. Расположите в ряд возрастания способности вступать в реакцию нуклеофильного замещения следующие соединения: 2-бромбутан, 2-бромбутен-1, 3-бромбутен-1, 4-бромбутен-1, 1-бром-2-фенилэтан.

- а) 3-бромбутен-1, 2-бромбутен-1, 4-бромбутен-1, 2-бромбутан, 1-бром-2-фенилэтан,
 б) 2-бромбутан, 2-бромбутен-1, 3-бромбутен-1, 4-бромбутен-1, 1-бром-2-фенилэтан,
 в) 2-бромбутен-1, 2-бромбутан, 4-бромбутен-1, 3-бромбутен-1, 1-бром-2-фенилэтан,
 г) 1-бром-2-фенилэтан, 2-бромбутен-1, 2-бромбутан, 4-бромбутен-1, 3-бромбутен-1.

Тема 2. Серосодержащие органические соединения

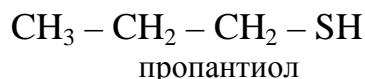
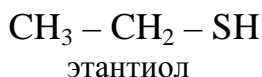
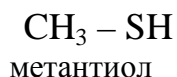
1. Классификация сероорганических соединений.
2. Методы получения сероорганических соединений.
3. Изомерия сероорганических соединений.
4. Физические свойства сероорганических соединений.
5. Химические свойства сероорганических соединений.
6. Ароматические сульфокислоты.
7. Применение сероорганических соединений.

1. Классификация сероорганических соединений

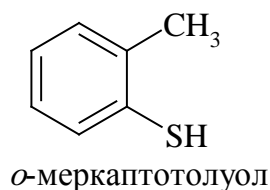
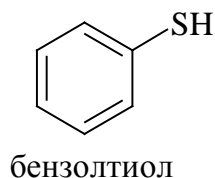
Органические соединения, имеющие в своем составе серу, называются *серосодержащими*.

Классификация. Сера является гетероаналогом кислорода, поэтому она образует классы органических соединений, подобные кислородсодержащим органическим соединениям. Но, находясь в той же группе периодической системы, что и кислород, она располагается в другом периоде, поэтому образует наряду с подобными кислородсодержащими соединениями особые отличающиеся классы.

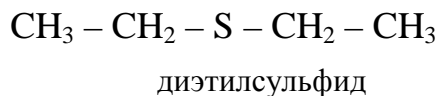
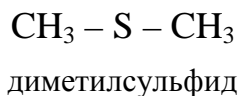
1. *Тиоспирты* (меркаптаны, тиолы) – класс органических соединений, содержащих функциональную тиольную группу $-SH$, связанную с алкильным радикалом:



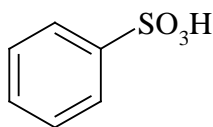
2. *Тиофенолы* – класс органических соединений, функциональная тиольная группа в которых связана с арильным радикалом:



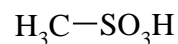
3. *Тиоэфиры* (сульфиды) – класс органических соединений, содержащих функциональную тиоэфирную группу $-S-$ с двумя углеродными атомами:



4. *Сульфокислоты* (сульфоновые кислоты) – класс органических соединений, содержащих функциональную сульфогруппу $-SO_3H$:

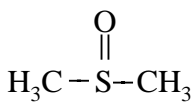


бензолсульфокислота

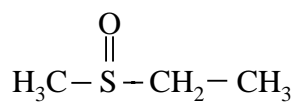


метилсульфокислота

5. *Сульфоксиды* – класс органических соединений, содержащих функциональную сульфоксидную группу $-\text{SO}-$:

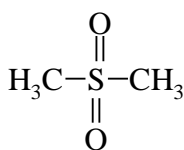


диметилсульфоксид

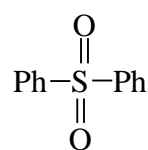


метилэтилсульфоксид

6. *Сульфоны* – класс органических соединений, содержащих сульфоновую функциональную группу $-\text{SO}_2-$:



диметилсульфон

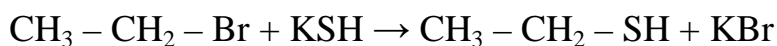


дифенилсульфон

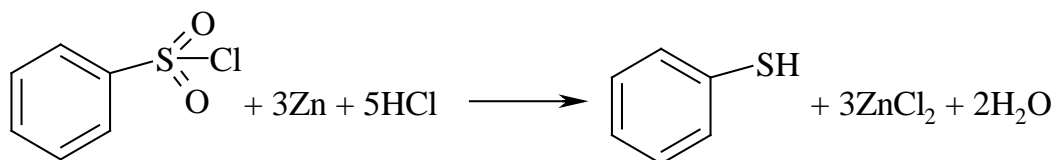
2. Методы получения сероорганических соединений

Для различных классов сероорганических соединений существуют свои способы получения.

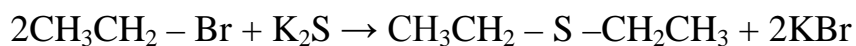
1. *Синтез тиоспиртов:*



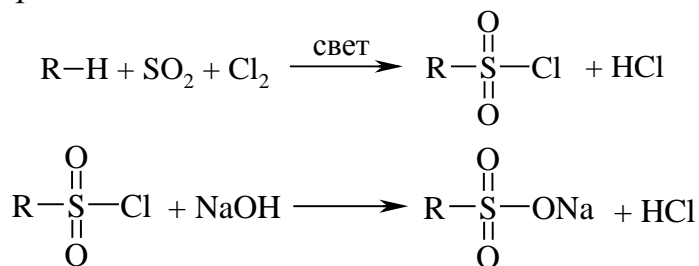
2. *Синтез тиофенолов:*

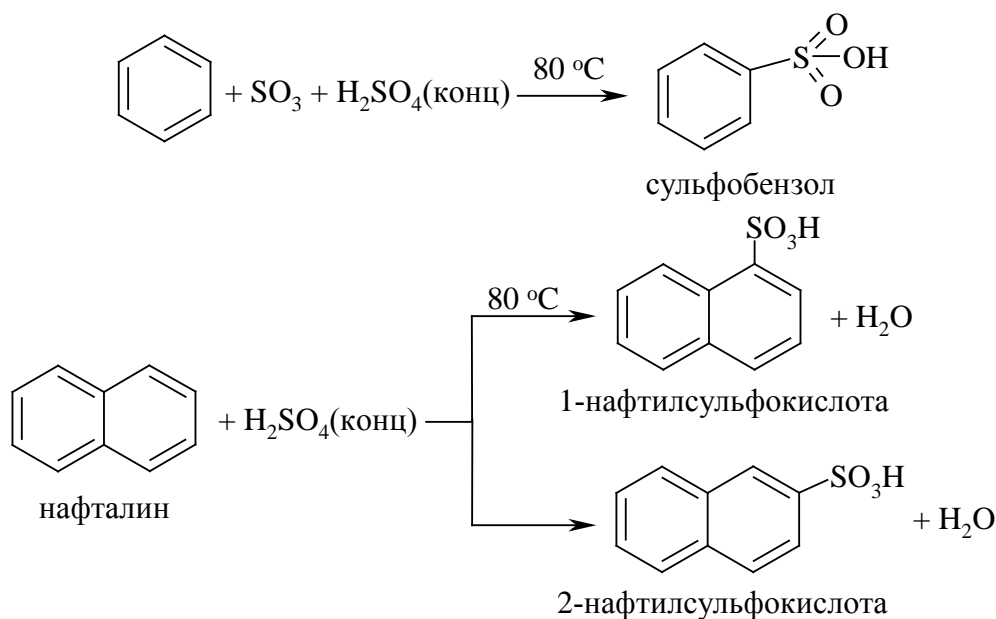


3. *Синтез тиоэфиров:*

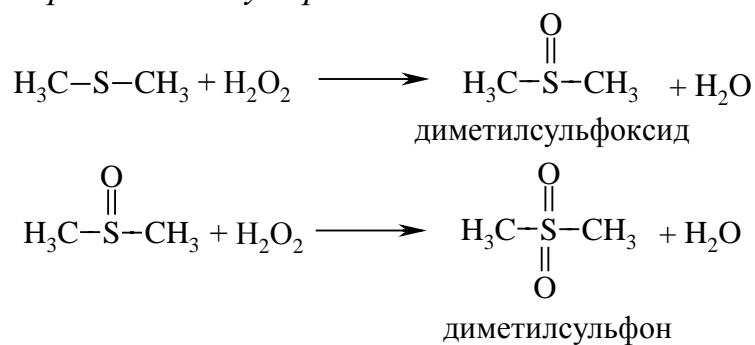


4. *Синтез сульфокислот:*



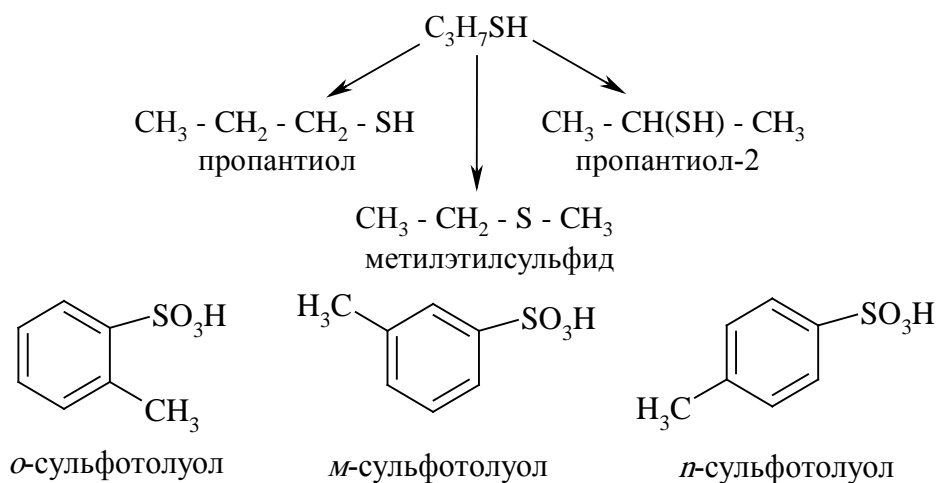


5. Синтез сульфоксидов и сульфонов:



3. Изомерия сероорганических соединений

Для сероорганических соединений характерна структурная изомерия углеводородного скелета, а также изомерия взаимного расположения заместителей и функциональной серосодержащей группы:

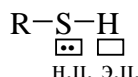


4. Физические свойства сероорганических соединений

Тиоспирты и тиофенолы представляют собой жидкости или твердые вещества (за исключением газообразного метантиола), плохо растворимые в воде, хорошо в органических растворителях, обладают неприятным запахом, напоминающим запах тухлой капусты. Сульфокислоты – кристаллические вещества, легко растворимые в воде, гигроскопичны, расплываются на воздухе вследствие поглощения влаги. Сульфоксиды – безцветные кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде, при нагревании разлагаются. Сульфоны – устойчивые кристаллические вещества или жидкости, не разлагающиеся при нагревании.

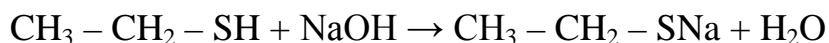
5. Химические свойства сероорганических соединений

Химические свойства тиоспиртов. Тиольная функциональная группа содержит два реакционных центра:

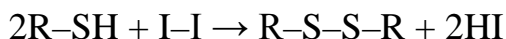


то есть проявляются:

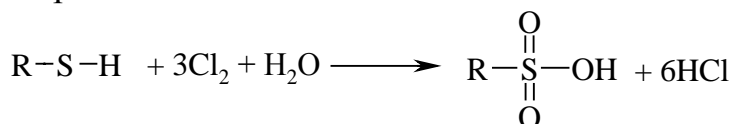
а) электрофильные свойства водорода $\text{H}^{\delta+}$ (кислота Бренстеда) – реакции с жесткими нуклеофилами (реакция нейтрализации):



б) нуклеофильные свойства $\text{S}^{\delta-}$ – реакции с электрофилами:
– окисление йодом



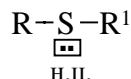
– окисление хлором



– этерификация

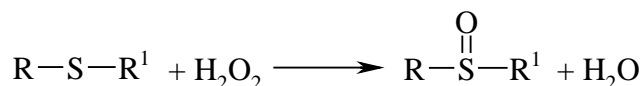


Химические свойства сульфидов. Для сульфидов характерно наличие одного нуклеофильного реакционного центра

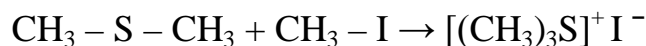


ответственного за реакции:

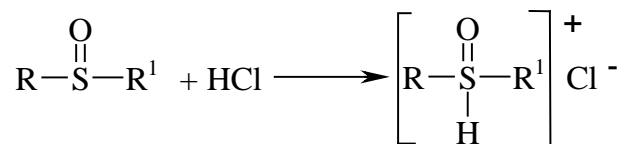
а) окисления:



б) образования солей сульфония:

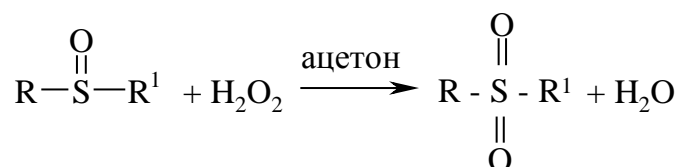


Химические свойства сульфоксидов и сульфонов. Сульфоксиды являются слабыми основаниями и дают с сильными кислотами (HCl , HNO_3) солеобразные аддукты – солеобразование:

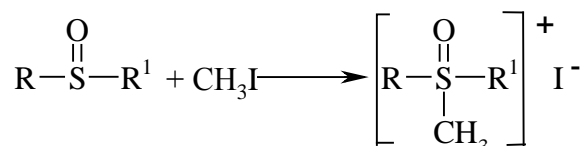


Кроме того, им свойственны реакции:

а) окисления:

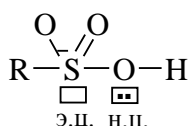


б) йодметилирования:



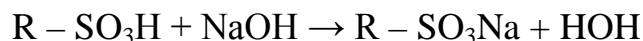
Сульфоны отличаются химической инертностью, трудно восстанавливаются в меркаптаны. Кислородные атомы сульфонов протонируются только сильными кислотами (H_2SO_4). Реакции сульфонов с основаниями приводят к образованию α -карбокатионов.

Химические свойства сульфокислот. Сульфогруппа имеет три реакционных центра:

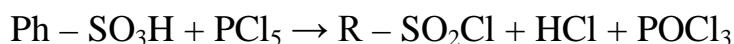


Для нее наиболее характерны электрофильные свойства. Сульфокислоты являются жесткими электрофилами:

а) электрофильные свойства водорода $\text{H}^{\delta+}$ (кислоты Бренстеда) – реакции с жесткими нуклеофилами, например, реакция нейтрализации:

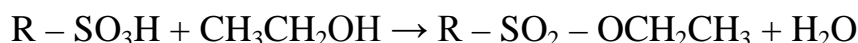


б) нуклеофильные свойства кислорода:

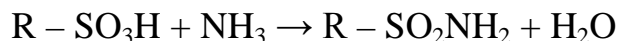


в) электрофильные свойства серы $\text{S}^{\delta+}$ – реакции с жесткими нуклеофилами:

– этерификация

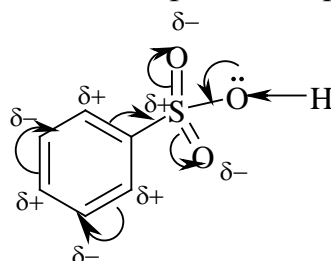


– амидирование



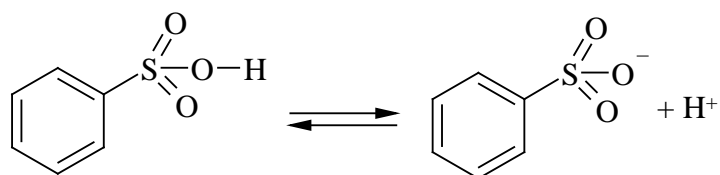
6. Ароматические сульфокислоты

Строение арилсульфокислот. Взаимодействие сульфогруппы с ароматическим кольцом является индуктивным и приводит к тому, что электрофильная сульфогруппа вызывает смещение π -электронов ядра, понижая его электронную плотность в особенности в *орто*- и *пара*-положениях:

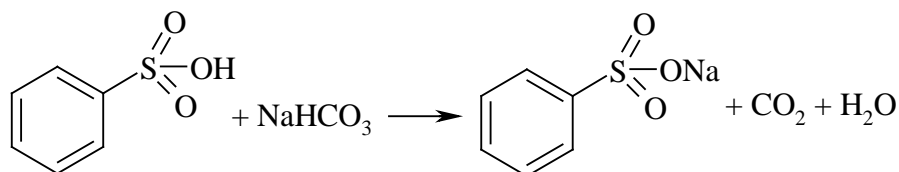


Группировка $-SO_3H$ является сильным электроноакцепторным заместителем, проявляя $-I$ и $-M$ -эффекты.

Кислотность арилсульфокислот. По степени кислотности сульфокислоты являются очень сильными, приближающимися к серной кислоте. В водных растворах они целиком диссоциируют:



Поэтому сульфокислоты легко образуют соли даже со слабыми основаниями:



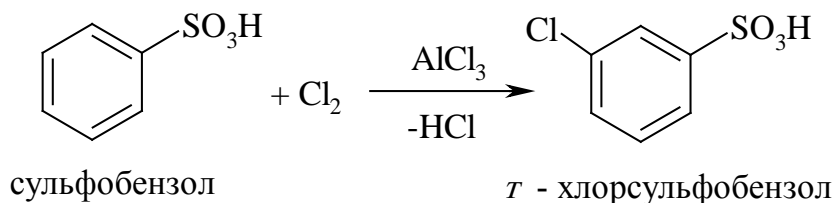
Кислотные свойства арилсульфокислот зависят также от заместителей в бензольном кольце. Если в бензольном кольце стоит электроноакцепторный заместитель, то сила кислоты увеличивается. Особенно силу кислоты увеличивают акцепторные заместители *орто*- и *пара*-положений. Донорные же заместители в *орто*- и *пара*-положениях наоборот уменьшают силу кислоты:





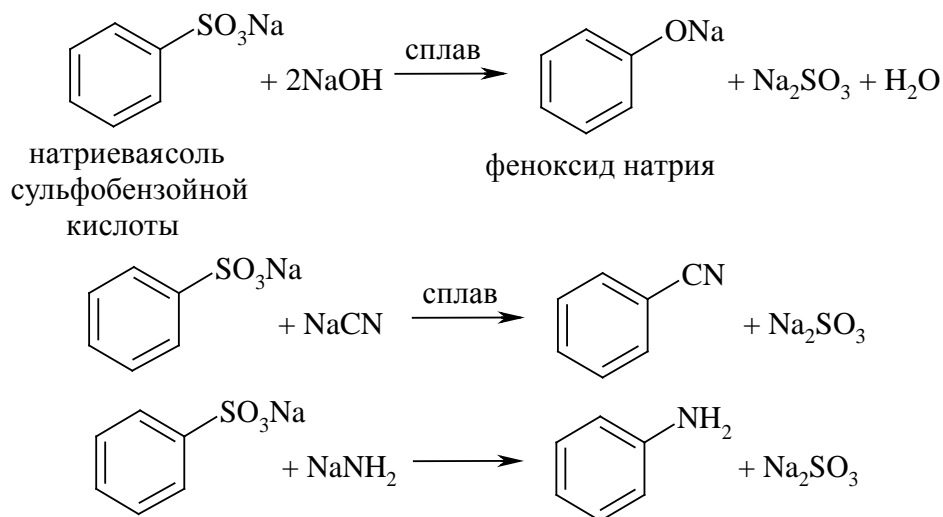
Химические свойства арилсульфокислот. Данная группа соединений кроме того, что обладает всеми характерными для сульфогруппы свойствами, вступает также в реакции, обусловленные наличием бензольного кольца:

а) **электрофильное замещение водорода бензольного кольца:**



Сульфогруппа является ориентантом второго рода, поэтому электрофильное замещение водорода идет исключительно по *мета*-положению. Кроме того, надо отметить, что акцепторы электронной плотности являются дезактиваторами бензольного кольца, поэтому реакции электрофильного замещения проходят с меньшей скоростью, чем при использовании соединений с донорами электронной плотности в качестве заместителей (Alk, Hal, OH, OR, NH₂).

б) **замещение сульфогруппы.** Арилсульфокислоты используют в качестве синтонов для синтеза фенолов и других производных аренов:



7. Применение сероорганических соединений

Тиолы используются в качестве индикаторов утечки бытового газа. β , β -Дихлордиэтилсульфид под названием *иприт* используется в качестве боевого отравляющего вещества кожно-нарывного действия. Диметилсульфоксид – прекрасный растворитель. Натриевые соль алкилсульфокислот под

названием *мерзолит* применяются в качестве поверхностно-активных веществ (ПАВ), пластификаторов для цемента, деэмульгаторов в нефтяной промышленности и антикоррозионных веществ. Сульфокислоты являются промежуточными веществами в синтезе ряда химик-фармацевтических препаратов (диазолин, амидопирин и др.). В ряде случаев сульфогруппа входит в состав лекарственного препарата, придавая ему большую растворимость в воде. Последнее обуславливает снижение токсичности, придает препарату несколько иную биологическую активность, а также создает предпосылки для создания инъекционных лекарственных форм. Высокой биологической активностью обладают сульфонь, которые применяются в медицине в качестве снотворных (сульфонь), а также противотуберкулезных и противопроказных препаратов.

Вопросы и упражнения

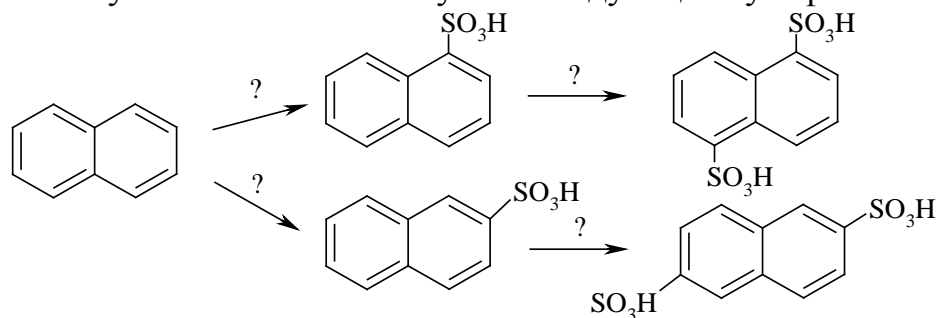
1. Изобразите и назовите все возможные изомеры соединений с бруттоформулами $C_5H_{12}S$, $C_7H_7SO_3H$ и $C_8H_9SO_3H$.

2. Изобразите с точки зрения молекулярно-орбитальной теории строения органических соединений и распределите электронную плотность в следующих соединениях: метилэтилсульфид, диэтилсульфоксид, *n*-сульфотолуол.

3. Получите всеми возможными способами диэтилсульфоксид, пропан-тиол, 2-сульфопропан, *m*-сульфотолуол. Напишите механизмы предложенных реакций.

4. На примере толуола объяснить механизм реакции сульфирования смесью $SO_2 + Cl_2$.

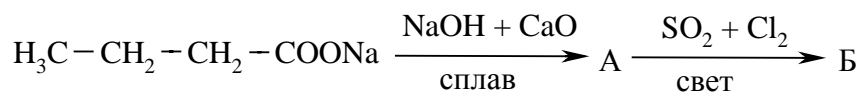
5. При каких условиях можно получить следующие сульфокислоты:



6. Что легче будет сульфироваться: бензол, толуол, нитробензол? Дайте объяснение.

7. Из толуола получите 2-бром-4-толуолсульфокислоту.

8. Осуществите превращения:



9. Распределить электронную плотность и расположить в ряд возрастания кислотности:

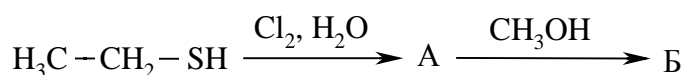


a)



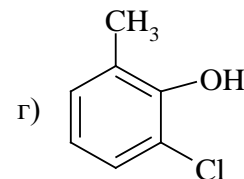
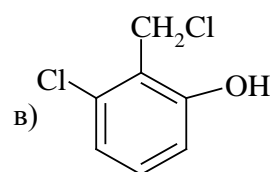
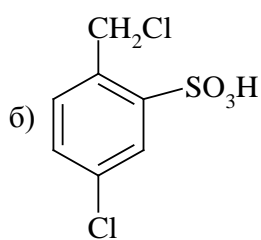
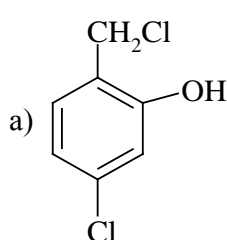
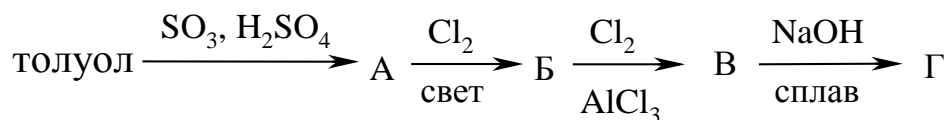
B)

4. Какой продукт получится в результате представленной цепочки превращений?



- а) $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_3$ б) $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{CH}_3$
 в) $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{OCH}_3$ г) $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$

5. Какое соединение получится в результате следующей цепочки превращений?

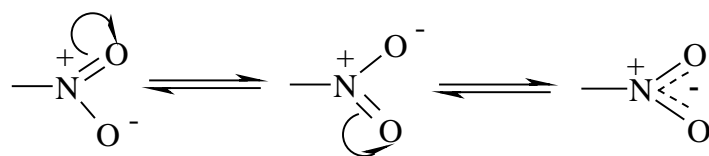


Тема 3. Нитросоединения

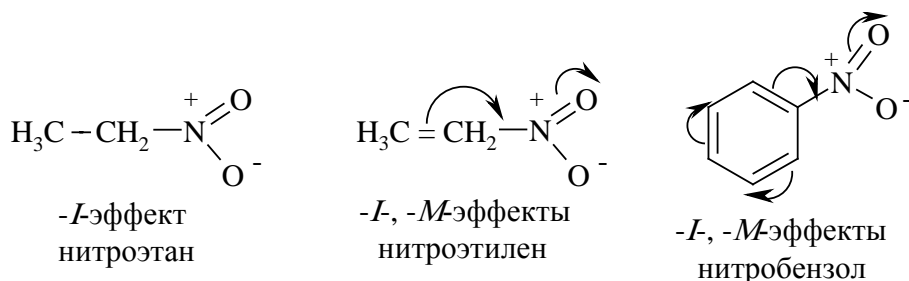
1. Строение и номенклатура нитросоединений.
2. Изомерия нитросоединений.
3. Методы получения нитросоединений.
4. Химические свойства нитросоединений.
5. Применение нитросоединений.

1. Строение и номенклатура нитросоединений

Нитросоединения – класс органических соединений, в которых один или несколько атомов углерода замещены на нитрогруппу – NO_2 . Оба атома кислорода в нитрогруппе находятся на равном расстоянии от атома азота (0,122 нм), а углы $\text{C}-\text{N}-\text{O}$ равна 120° . Об этом говорят данные метода дифракции электронов и рентгеноструктурного анализа. При этом следует иметь в виду, что стандартное значение длины простой связи $\text{N}-\text{O}$ равно 0,136 нм, а двойной связи $\text{N}=\text{O}$ – 0,115 нм. Равноценность атомов кислорода в нитрогруппе иллюстрируется резонансными структурами:

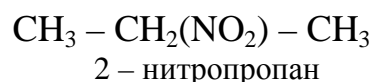
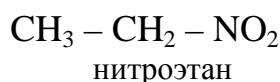
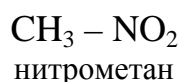


Нитрогруппа является самым сильным акцептором электронной плотности (–I-эффект или –I- и –M-эффекты в зависимости от строения углеродной цепи), так как атом азота в этой группе имеет полный положительный заряд:



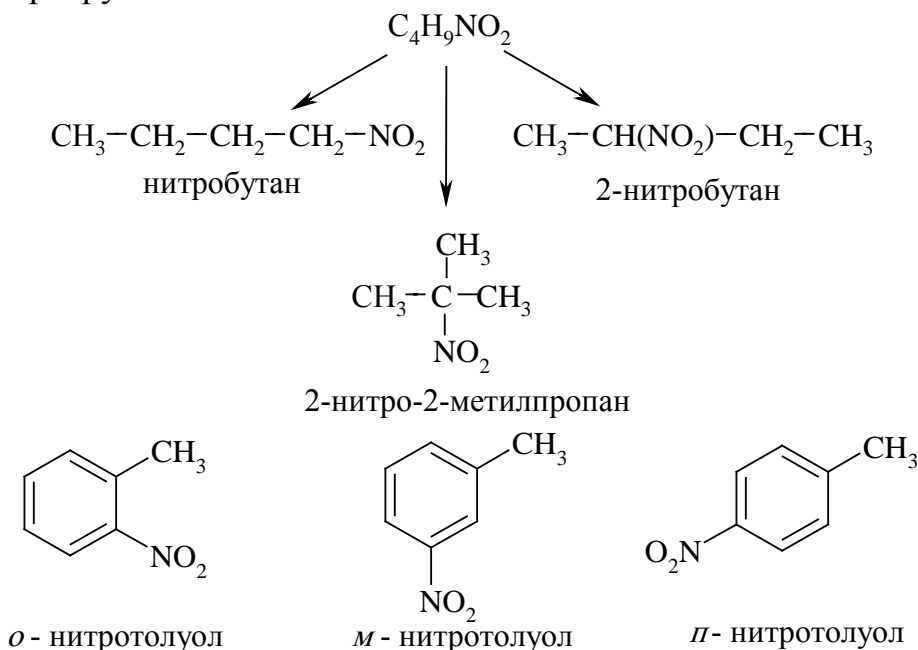
Вследствии этого энергии и занятых, и свободных молекулярных орбиталей существенно снижаются при введении нитрогруппы в органическую молекулу. По этой причине нитросоединения с трудом отдают электроны.

Называют нитросоединения путем прибавления префикса *нитро-* к названию углеводорода:



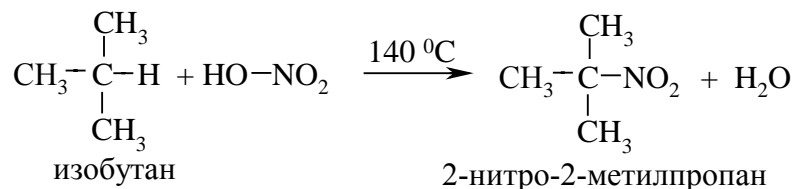
2. Изомерия нитросоединений

Для органических нитросоединений характерна структурная изомерия углеводородного скелета, а также изомерия взаимного расположения заместителей и нитрогруппы:



3. Методы получения нитросоединений

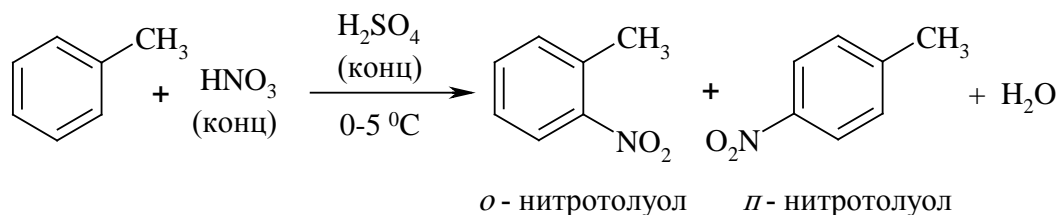
Синтез предельных нитросоединений. Предельные нитросоединения получают реакцией нитрования по Коновалову, где в качестве нитрующего агента используется разбавленная азотная кислота:



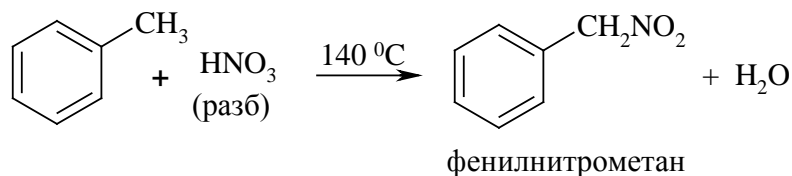
Эта реакция радикального типа, поэтому в случае несимметричной, разветвленной молекулы легче всего замещается водород третичного атома, затем вторичного и труднее всего у первичного атома углерода (см. тему «Алканы»).

Синтез ароматических нитросоединений. Ароматические нитропроизводные соединения получают также при использовании реакций с азотной кислотой, но в зависимости от условий проведения реакции может идти замещение как водорода бензольного кольца, так и боковой цепи исходного ароматического соединения:

а) электрофильное замещение:



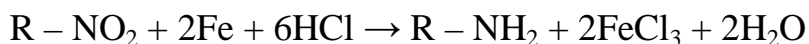
б) радикальное замещение:



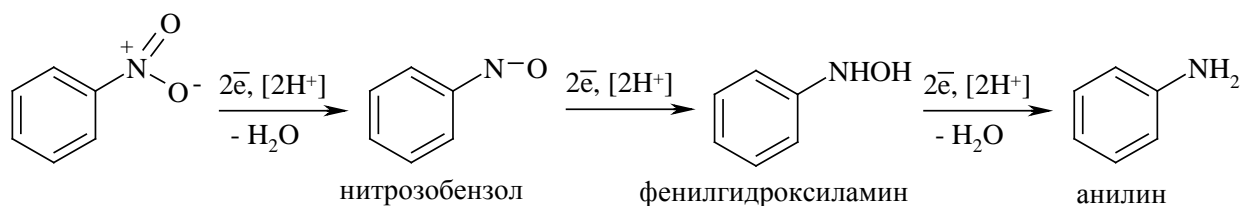
4. Химические свойства нитросоединений

Реакции восстановления. В нитросоединениях атом азота имеет максимальную степень окисления, поэтому для таких соединений характерны реакции восстановления.

А. Восстановление водородом, выделяющимся при взаимодействии металла с кислотами:

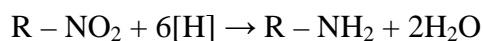
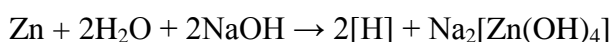


Данная реакция используется в промышленности для получения анилина из нитробензола. Восстановление нитрогруппы происходит следующим образом:

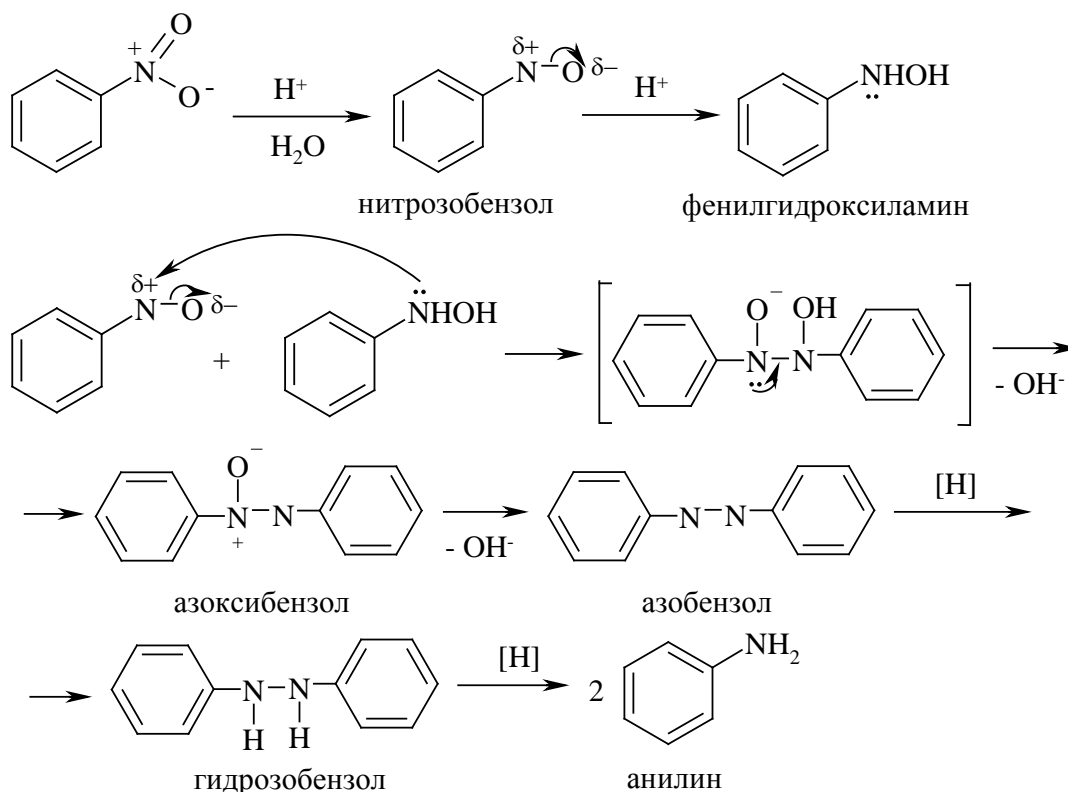


При большом избытке хлороводородной кислоты в качестве побочных продуктов могут образовываться *n*-хлоранилин и *n*-аминофенол.

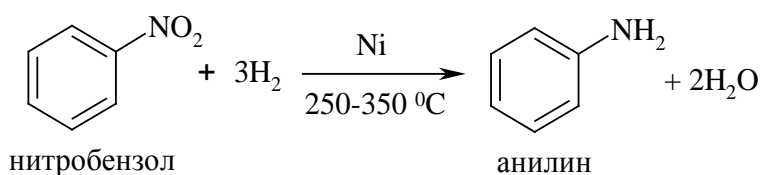
Б. Восстановление водородом, выделяющимся при взаимодействии цинка со щелочами:



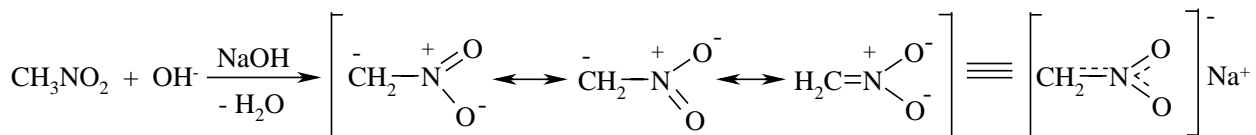
При получении анилина восстановлением нитробензола цинковой пылью в щелочной среде в качестве промежуточных продуктов получают азоксибензол, азобензол и гидразобензол, который при дальнейшем восстановлении преобразуется в две молекулы анилина:



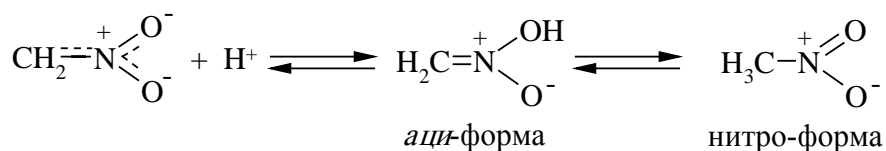
В. Восстановление реакцией Зинина:



СН-Кислотность. Высокие электроноакцепторные свойства нитро-группы обуславливают повышенную кислотность соседних С–Н-связей. Так 2-нитропропан является столь сильной кислотой, что подвергается значительной ионизации даже в воде. Надо отметить, что СН-кислотность нитроалканов обусловлена отщеплением протона, находящегося у α-углеродного атома. Поэтому первичные и вторичные нитросоединения реагируют с концентрированными растворами щелочей с образованием солей, растворимых в воде.



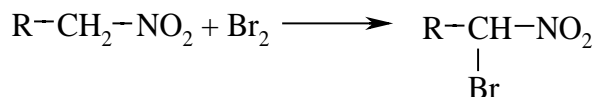
При подкислении раствора соли нитрат-ион сначала образует *аци-форму*, которая затем переходит в нитро-форму.



Нитро- и аци-формы являются таутомерными формами нитросоединений.

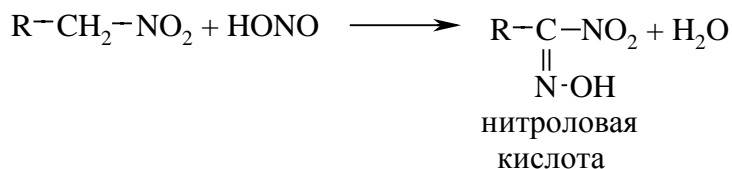
Необходимо отметить, что ни третичные, ни ароматические нитросоединения не обладают кислотными свойствами, так как не имеют атомов водорода у α-углеродного атома.

Реакции по α-С–Н-связи. Способность нитроалканов к образованию аци-формы служит причиной повышенной реакционной способности их α-С–Н-связей. В качестве примера можно привести реакции галогенирования и нитрозирования.

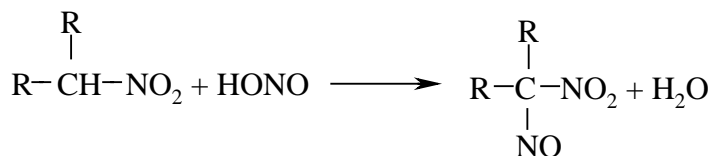


Реакции с азотистой кислотой играют особую роль, так как идут по-разному у вторичных и первичных нитропроизводных.

Первичные нитросоединения образуют нитроловые кислоты, соли которых окрашены в оранжево-желтый цвет (качественная реакция):

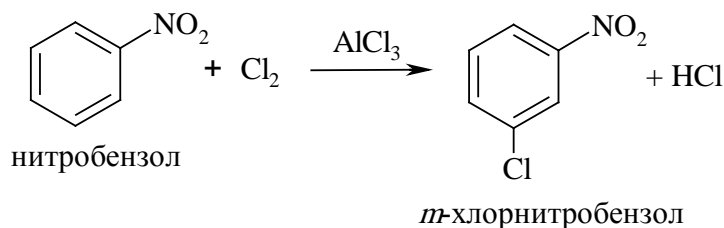


Вторичные дают псевдонитролы (бирюзовая окраска):

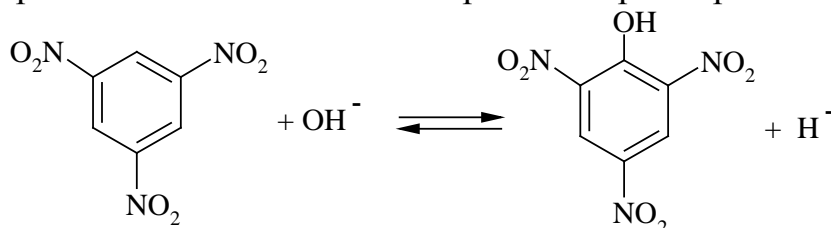


Химические свойства ароматических нитропроизводных. Ароматические нитропроизводные вступают в реакции:

А. Электрофильного замещения. Нитрогруппа является ориентантом второго ряда, поэтому электрофильная частица замещает водород *м*-положения:

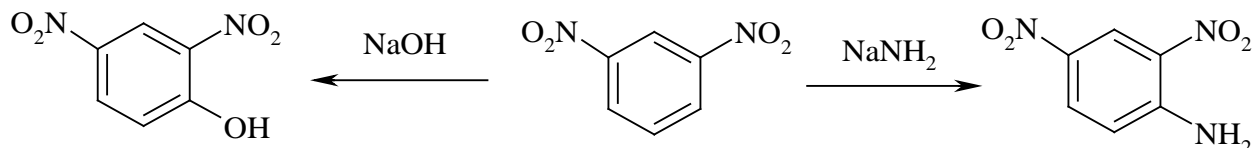


Б. Нуклеофильного замещения. Наиболее известная реакция такого типа – получение пикриновой кислоты из симметричного тринитробензола:



Реакцию проводят действием на тринитробензол водного раствора Na_2CO_3 в присутствии $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$.

В *м*-динитробензоле также удастся (хотя с большим трудом) заместить атом водорода на группы OH и NH_2 :



Даже нитробензол реагирует с концентрированным раствором щелочи, образуя *о*-нитрофенол. Таким образом, замещение атома водорода в ароматических соединениях на нуклеофильные реагента удастся осуществить только при наличии в этих соединениях сильных электроноакцепторных групп (таких как NO_2), при чем заместитель входит в *орто*- и *пара*-положения по отношению к ним.

5. Применение нитросоединений

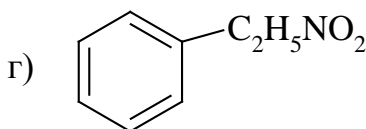
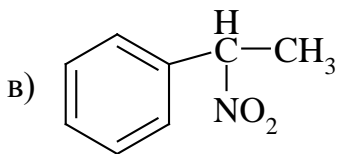
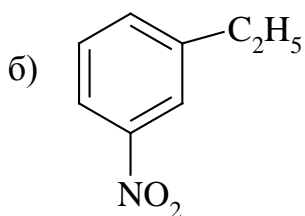
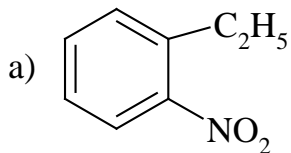
Нитросоединения используются в основном для синтеза аминов, которые имеют огромное значение в медицине. Нитроглицерин используется в горном и военном деле как взрывчатое вещество и в медицине – в качестве сосудорасширяющего средства. Пикриновая кислота (2,4,6-тринитрофенол) дает хорошо кристаллизующиеся соли с большинством органических оснований и применяется для их идентификации.

Вопросы и упражнения

1. Напишите все возможные изомеры производного ароматического углеводорода – $C_7H_7NO_2$.
2. Напишите все возможные изомеры производного алифатического углеводорода – $C_4H_9NO_2$.
3. Предложите способы получения нитроэтана, нитробензола, *o*-нитротолуола и *m*-нитротолуола.
4. Используя неорганические соединения, получите *m*-нитроэтилбензол, *m*-броманилин и *o*-нитрофенол.
5. Распределите электронную плотность в молекулах нитрометана, нитробензола.
6. Напишите схему реакций восстановления нитробензола в кислой и щелочной среде.
7. Осуществите цепочку превращений:
бензол \rightarrow нитробензол \rightarrow анилин.

Проверь себя

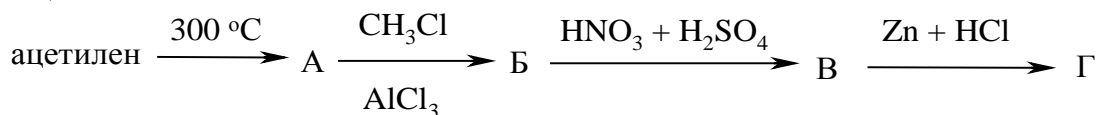
- 1.** Сколько изомеров имеет соединение следующего элементного состава: C₄H₉NO₂?
- а) три, б) четыре,
в) пять, г) шесть.
- 2.** Какой продукт получится в результате взаимодействия 3-метилпентана с азотной кислотой?
- а) 3-метил-2-нитропентан,
б) 3-нитро-3-метилпентан,
в) 3-метил-1-нитропентан,
г) 3-метил-4-нитропентан.
- 3.** Какое соединение получится в результате реакции нитрования азотной кислотой при 140 °С этилбензола?

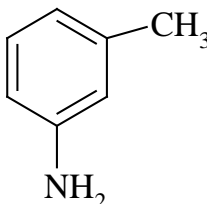
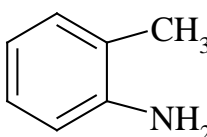
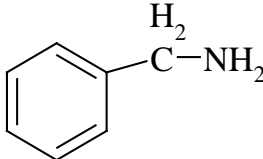
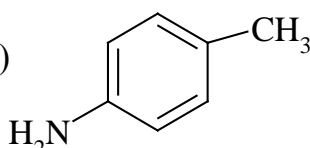


4. Какое соединение преимущественно образуется в результате реакции нитрования азотной кислотой в концентрированной серной кислотой толуола?

- а) *o*-нитротолуол,
- б) *m*-нитротолуол,
- в) *p*-нитротолуол,
- г) нитрофенилметан.

5. Какое соединение получится в результате представленной цепочки превращений?



- а) 
- б) 
- в) 
- г) 

Тема 4. Амины

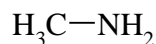
1. Классификация, номенклатура и изомерия аминов.
2. Методы получения аминов.
3. Физические свойства аминов.
4. Химические свойства аминов.
5. Ароматические амины.
6. Диазо- и азосоединения.
7. Применение аминов.

1. Классификация, номенклатура и изомерия аминов

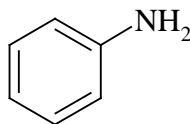
Амины – класс органических соединений, содержащих функциональную аминогруппу: $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NRR}'$.

Классификация. Амины по количеству углеводородных радикалов при атоме азота подразделяют на три группы:

1. Первичные R–NH₂:

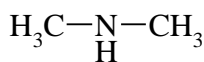


метиламин

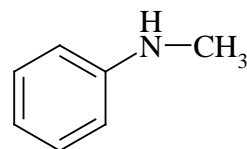


анилин

2. Вторичные R–NH–R' (–NH– во вторичных аминах носит название *иминогруппы*):

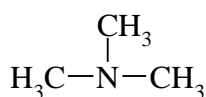


диметиламин

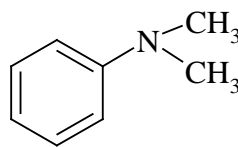


N - метиланилин,
фенилметиламин

3. Третичные R–NR'R'':



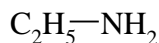
триметиламин



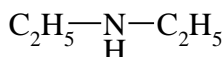
N,N - диметиланилин,
диметилфениламин

Группа –NH₂, входящая в состав первичных аминов, называется *аминогруппой*. **Группа –NH–** во вторичных аминах называется *иминогруппой*.

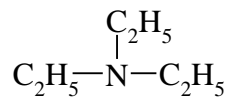
Номенклатура. Названия аминов обычно производятся от названий входящих в них радикалов с присоединением окончания *-амин*:



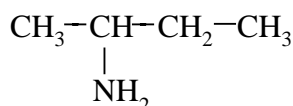
этиламин



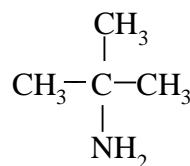
диэтиламин



триэтиламин

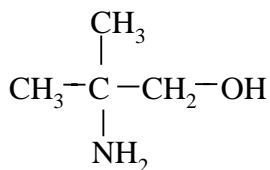


вт ор - бутиламин

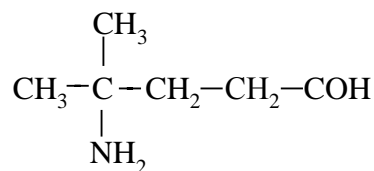


т рет - бутиламин

В более сложных случаях аминогруппу рассматривают как функциональную группу и ее название *амино-* ставится перед названием основной цепи (ИЮПАК):



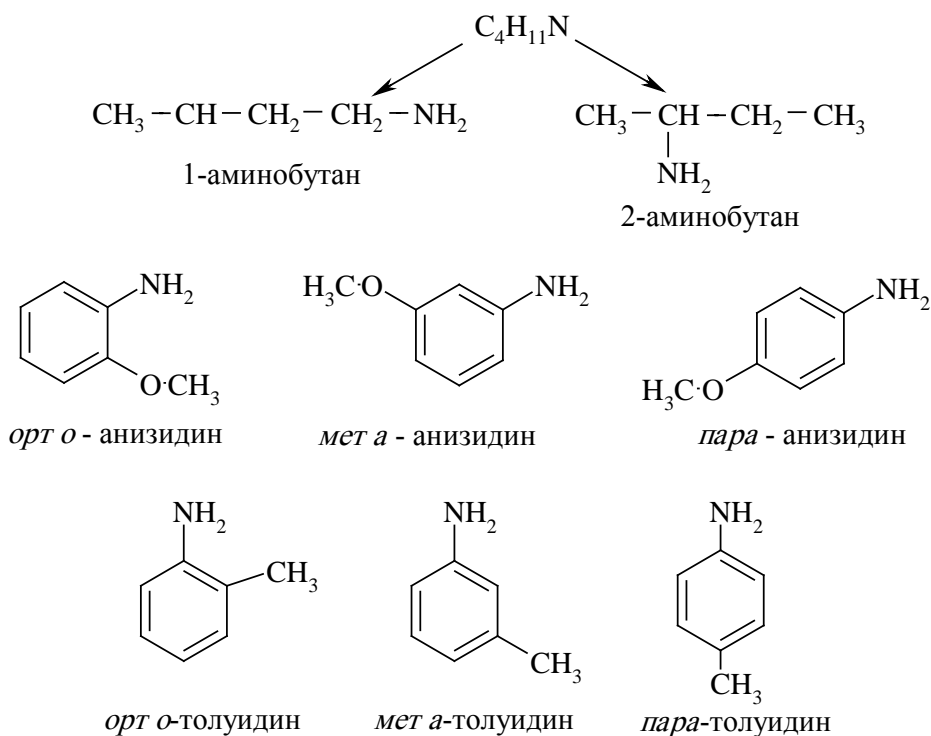
2-амино-2-метилпропанол-1



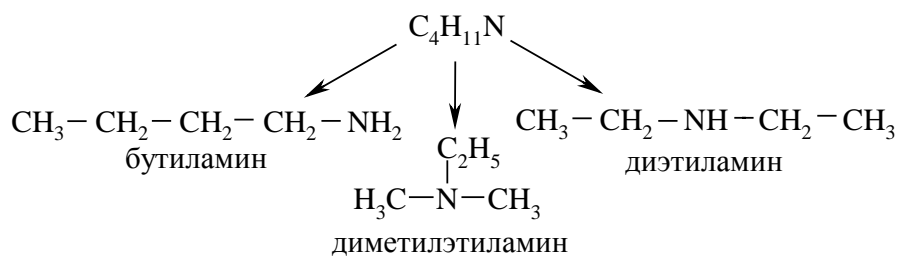
2-амино-2-метилбутаналь

Изомерия. Аминам свойственны следующие виды изомерии:

1. Структурная изомерия положения аминогруппы:



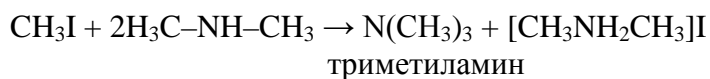
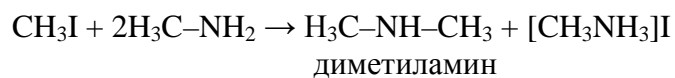
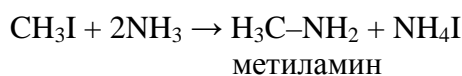
2. Структурная изомерия скелета углеводородной цепи (метамерия):



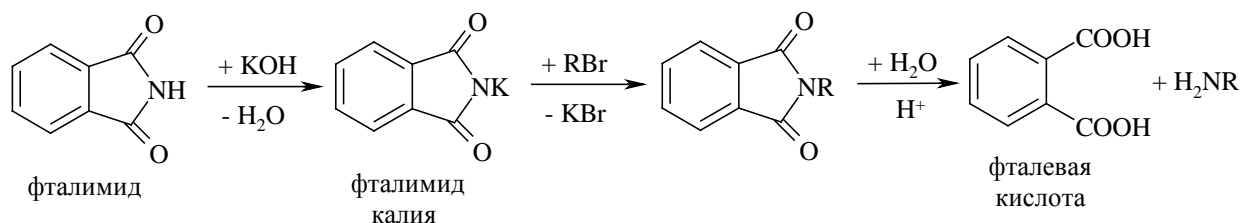
2. Методы получения аминов

Амины могут быть получены различными способами.

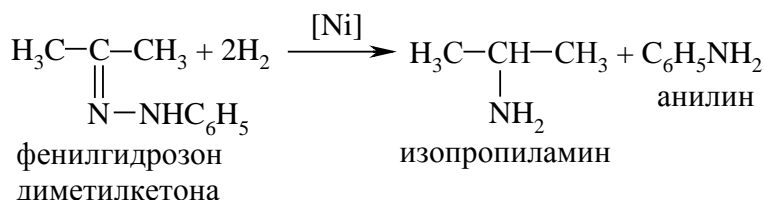
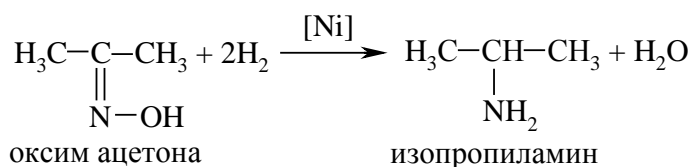
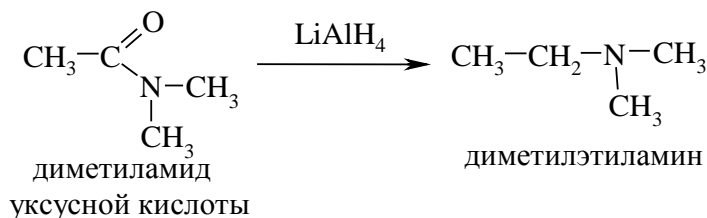
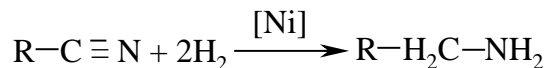
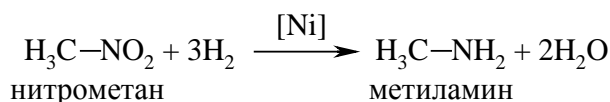
1. Реакция Гофмана (действие аммиака на алкилгалогениды):



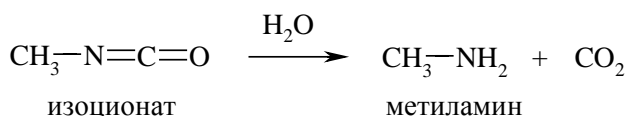
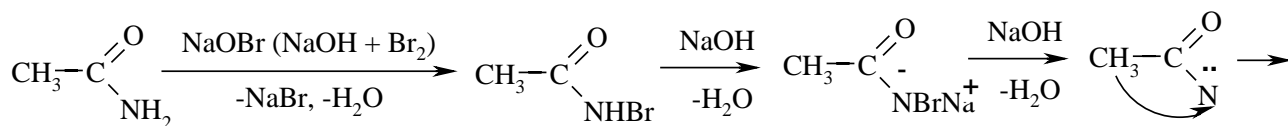
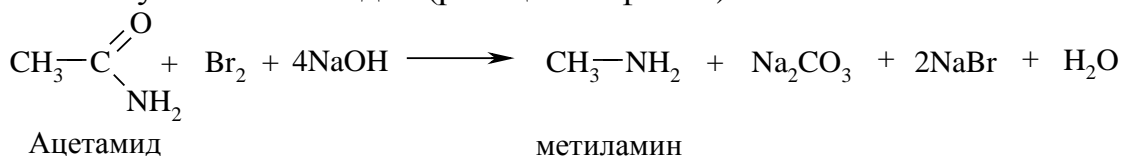
2. Для получения первичных аминов, не загрязненных примесями вторичных и третичных аминов, используют синтезы с фталимидом:



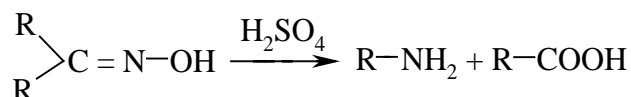
3. Восстановление нитросоединений, нитрилов, амидов карбоновых кислот, оксимов или гидрозонов:



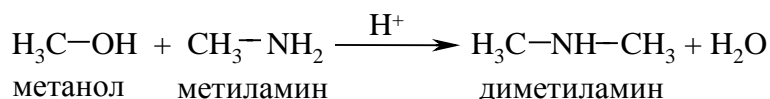
4. Получение из амидов (реакция Гофмана):



5. Перегруппировка Бекмана:



6. Получение из спиртов:

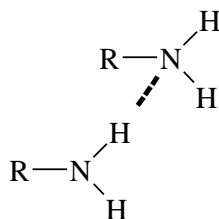


3. Физические свойства аминов

Метиламин, диметиламин и триметиламин – газы, средние члены ряда аминов – жидкости, высшие – твердые вещества. С увеличением молекулярной массы аминов увеличивается их плотность, повышается температура кипения и уменьшается растворимость в воде. Высшие амины в воде не растворяются. Низшие амины имеют неприятный запах аммиака. Высшие амины или не имеют запаха, или обладают очень слабым запахом.

Ароматические амины – безцветные жидкости или твердые вещества, незначительно растворимые в воде. Со временем вследствие окисления они приобретают желтоватое окрашивание.

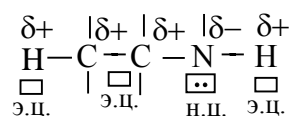
Молекулы аминов ассоциированы в результате образования водородных связей:



У третичного триэтиламина, неспособного к ассоциации, температура кипения значительно ниже (90 °C), чем у изомерного первичного гексиламина (113 °C).

4. Химические свойства аминов

Амины содержат 4 реакционных центра:

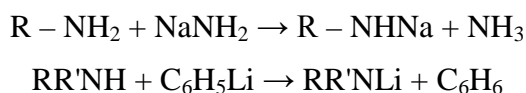


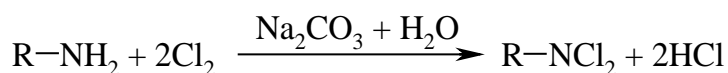
Электрофильные свойства водорода $\text{H}^{\delta+}$ и $\text{C}^{\delta+}$ проявляются слабо. Наиболее высокая нуклеофильная активность в аминах обусловлена неподеленной парой электронов азота $\text{N}^{\delta-}$.

Кисотно-основные свойства аминов. Наличие у атома азота НЭП во многом определяет химические свойства аминов. Прежде всего, это относится к их кислотно-основным и нуклеофильным свойствам.

НН-кислотность (реакции замещение водорода). Первичные и вторичные амины ($pK_a \approx 33\text{--}35$) являются очень слабыми НН-кислотами, например, по сравнению со спиртами ($pK \approx 16\text{--}17$).

Однако при действии очень сильных оснований амины образуют соли, причем анионы в этих солях, в свою очередь, также являются сильными основаниями:



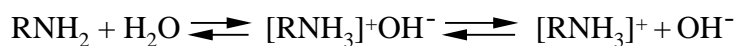
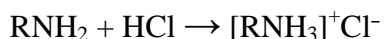


Алифатические амины являются более сильными основаниями, чем аммиак, благодаря электронодонорному влиянию алкильных групп.

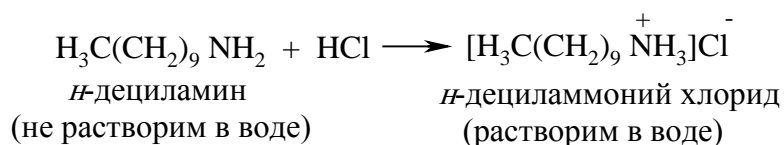
Основание	NH_3	CH_3NH_2	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$
$pK_a(\text{BH}^+)$	9,24	10,62	10,73	9,79
Основание	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	
$pK_a(\text{BH}^+)$	10,63	10,94	10,75	

Однако в водном растворе триметил- и триэтиламины обладают несколько меньшей основностью, чем диэтиламин. Полагают, что это противоречие объясняется *эффектами сольватации*. По-видимому, вследствие пространственных затруднений, стабилизация положительного заряда в сопряженной кислоте триалкиламина молекулами растворителя малоэффективна. В газовой фазе, где эффекты сольватации сопряженных кислот аминов растворителем исключены, триметил- и триэтиламины (как и другие третичные амины) обладают наибольшей основностью.

Благодаря основным свойствам амины сравнительно легко образуют соли с кислотами и вступают в реакцию гидратации:



Соли аминов имеют ионный характер. Соответствующие галогениды, сульфаты и нитраты хорошо растворяются в воде. Образование водорастворимых солей – качественная проба на амины:



Конечно, по мере уменьшения основности амина его растворимость в кислотах снижается. Например, хотя анилин лишь слегка растворим в воде, он полностью растворяется в разбавленных соляной и серной кислотах.

Связь C–N малополярна, следовательно, связь прочная и аминогруппа малоподвижна.

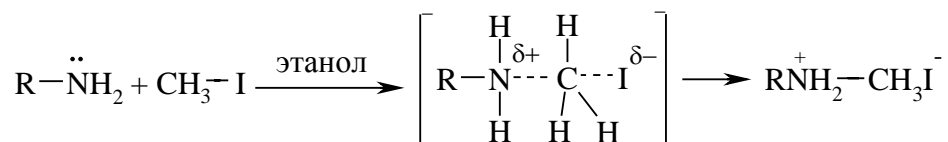
В аминах так же, как в аммиаке, у атома азота имеется неподеленная электронная пара, которая может отдаваться на соединение с протоном водорода. Поэтому амины являются основаниями. Основность первичных, вторичных, третичных аминов и самого аммиака будет отличаться.

По сравнению с аммиаком, все алкиламины являются более сильными основаниями. При этом диалкиламины являются более сильными основаниями, чем алкиламины. Здесь ясно выражается электронодонорный эффект алкильных групп. Можно было бы ожидать, что третичные амины будут самыми сильными основаниями, однако в водных растворах этого не наблюдает-

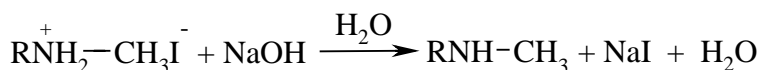
ся, из-за специфической сольватации третичного амина молекулами воды. В неводных растворах ряд основности оказывается ожидаемым: самыми сильными основаниями являются третичные амины R_3N .

Нуклеофильные свойства аминов. Нуклеофильные свойства азота $N^{\delta-}$ проявляются в реакциях с электрофилами, в которых амины ведут себя как основания Бренстеда:

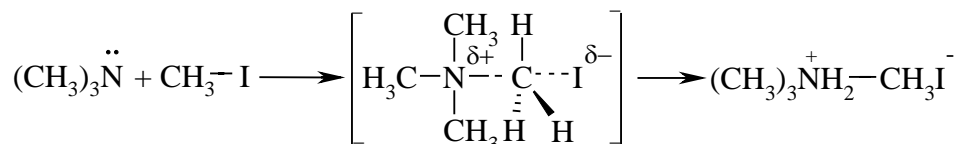
1. **Алкилирование.** Как уже отмечалось, первичные, вторичные и третичные амины вступают в реакции с галогеналканами и спиртами. Эти реакции протекают как бимолекулярное нуклеофильное замещение.



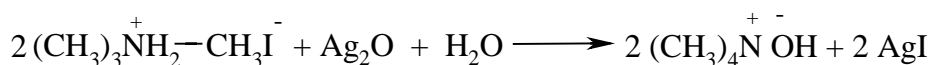
Обработкой соли водным раствором NaOH получают продукт алкилирования амина в свободном виде.



При алкилировании третичных аминов получают четвертичные аммониевые соединения. Например, триметиламин и метилиодид энергично реагируют при комнатной температуре с образованием тетраметиламмоний-иодида.

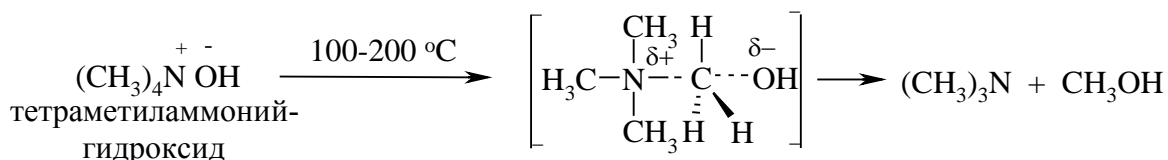


Четвертичные аммониевые соли при действии влажного гидроксида серебра переходят в гидроксиды тетраалкиламмония (**четвертичные аммониевые основания**).

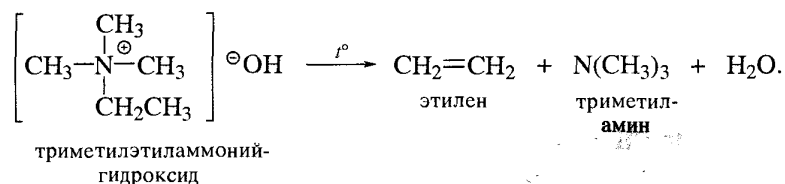


Эти соединения в водных растворах полностью диссоциированы и поэтому являются такими же сильными основаниями, как и гидроксиды щелочных металлов.

При нагревании четвертичные аммониевые основания подвергаются расщеплению. Это превращение известно как **расщепление по Гофману** (1881 г.). Простейшее основание – гидроксид тетраметиламмония – при 100–200 °C образует триметиламин и метанол.

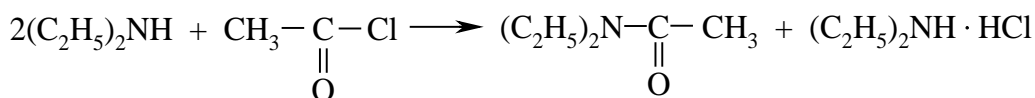


Если в аммониевом основании содержится хотя бы один более длинный (чем метил) углеводородный заместитель, то при нагревании протекает реакция элиминирования, сопровождаемая образованием алкена.



Такое превращение в целом протекает как реакция *E12* (у гидроксид-иона основные свойства выражены сильнее, чем нуклеофильные).

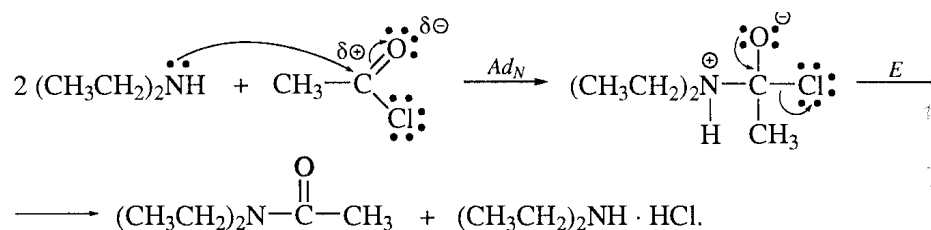
2. *Ацилирование.* Первичные и вторичные амины гладко реагируют с галогенангидридами и ангидридами кислот. В результате ацилирования аминов образуются амиды кислот. Эти реакции известны как N-ацилирование аминов.



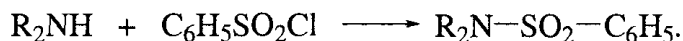
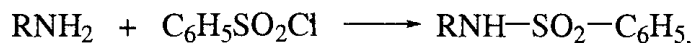
Третичные амины в реакции ацилирования не вступают.

При применении галогенангидридов выделяющийся галогеноводород связывают избытком амина или добавлением щелочного агента (например, соды).

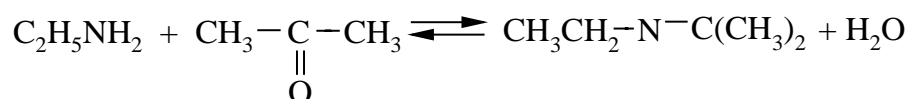
Реакция протекает как нуклеофильное присоединение-отщепление по карбонильной группе:



Первичные и вторичные амины легко подвергаются ацилированию и при взаимодействии с алкил- и арилсульфохлоридами.

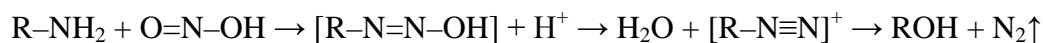


3. *Реакции с альдегидами и кетонами.* Первичные амины взаимодействуют с кетонами и альдегидами с образованием *иминов*. Производные алифатических аминов, как правило, малоустойчивы. Ароматические амины образуют устойчивые имины, известные как *основания Шиффа*.

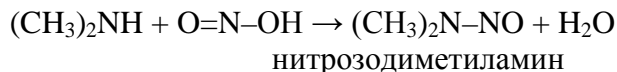


Действие азотистой кислоты. Эта реакция позволяет различать первичные, вторичные и третичные амины алифатического ряда. Так, при дей-

ствии азотистой кислоты на *первичные амины* выделяется свободный азот и образуются соответствующие спирты:



Вторичные амины с азотистой кислотой дают нитрозоамины – желтоватые жидкости, мало растворимые в воде:

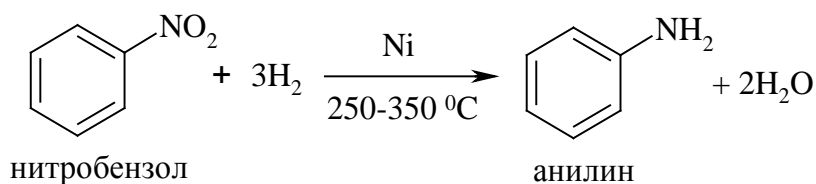


Третичные амины устойчивы к действию разбавленной азотистой кислоты на холоде (образуют соли азотистой кислоты), в более жестких условиях один из радикалов отщепляется и образуется нитрозоамин.

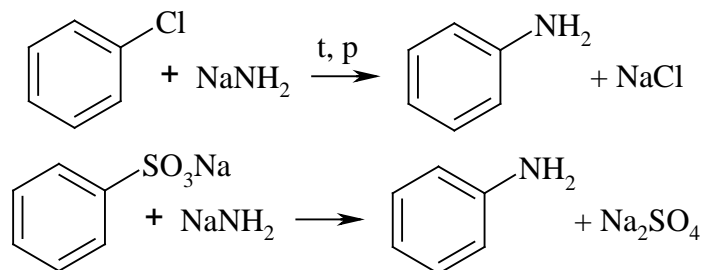
5. Ароматические амины

Ароматическими аминами называют амины, в которых аминогруппа связана непосредственно с ароматическим кольцом.

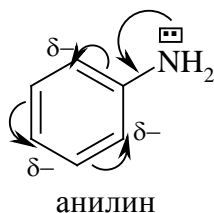
Получение и строения ароматических аминов. Основным методом получения большинства первичных ароматических аминов является реакция Зинина:



Кроме того, ароматические амины можно получить аминированием галогенпроизводных и солей сульфокислот:



Простейшим ароматическим амином является фениламин, называемый *анилином*:

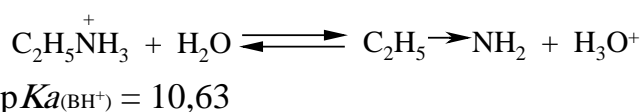
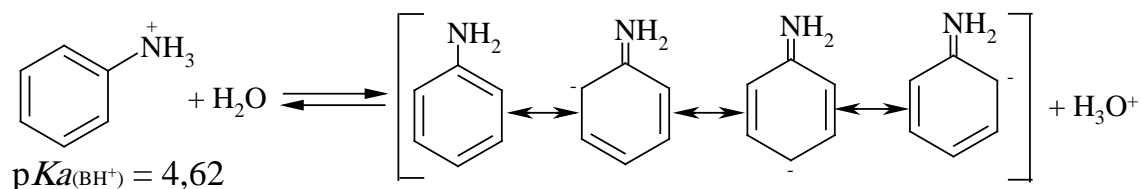


Неподеленная пара электронов аминогруппы вследствие сродства бензольного ядра к электронам находится в сопряжении и повышает электронную плотность в *орто*- и *пара*-положениях. Этим объясняется пониженная

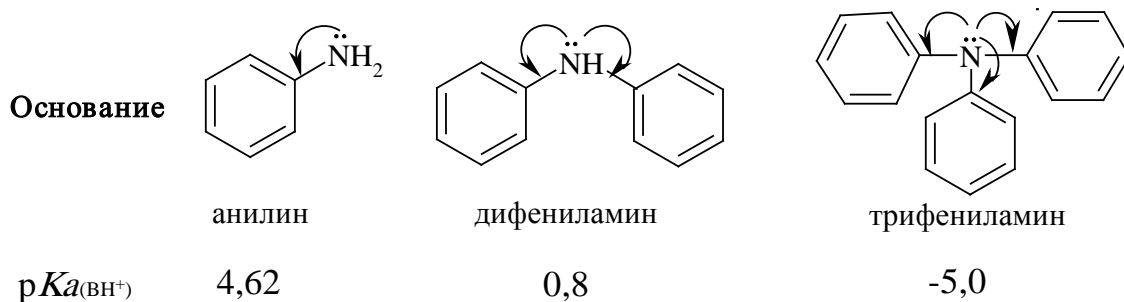
(по сравнению с алифатическими) основность ароматических аминов. Таким образом, аминогруппа является донором электронной плотности, поэтому ориентирует электрофильную частицу в реакциях электрофильного замещения в *пара*- и *орто*-положения.

Химические свойства ароматических аминов. Ароматические амины проявляют те же свойства, что и амины предельного ряда. Кроме того, в производных анилина возможна конкуренция между азотным нуклеофильным центром аминогруппы и углеродным нуклеофильным центром ароматического кольца.

1. **Кислотные свойства ароматических аминов.** Ароматические амины имеют пониженную основность вследствие мезомерного эффекта, благодаря которому амин как сопряженное основание иона анилина в большей степени стабилизирован. Этим объясняется повышенная кислотность иона анилина и низкая основность анилина по сравнению с алкиламинами, например с этиламином.

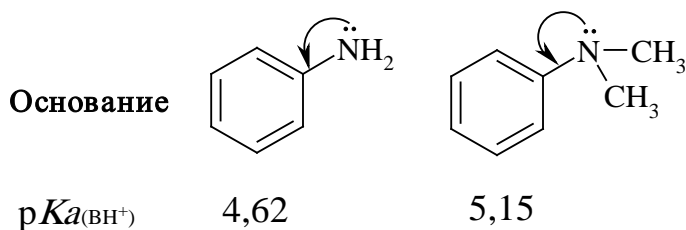


Еще более слабыми основаниями являются диарил- и триариламины.

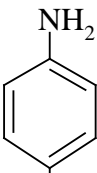
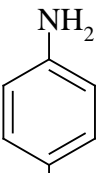
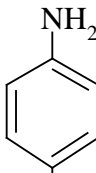
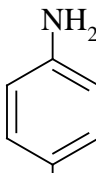
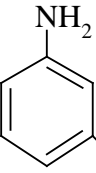
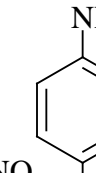


Трифениламин практически не обладает основными свойствами.

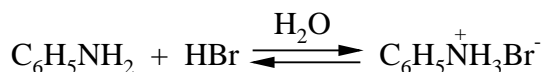
Алкилароматические амины имеют несколько более высокий основной характер за счет электронодонорного влияния алкильных групп.



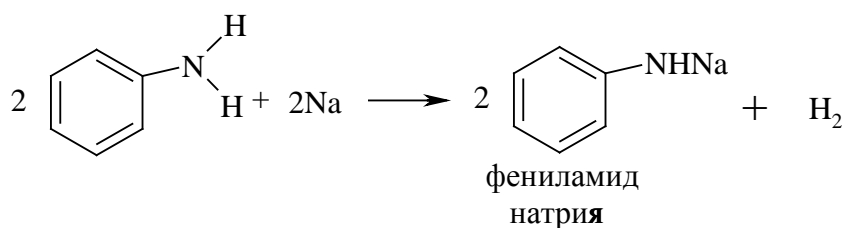
Наличие в ароматическом ядре электронодонорных заместителей увеличивает основность амина, а электроноакцепторных – понижает ее.

Основание						
$pK_{a(BH^+)}$	5,34	5,10	4,62	3,98	2,47	1,0

Проявляя более слабые основные свойства по сравнению с аммиаком, ароматические амины вступают в реакции только с сильными кислотами:

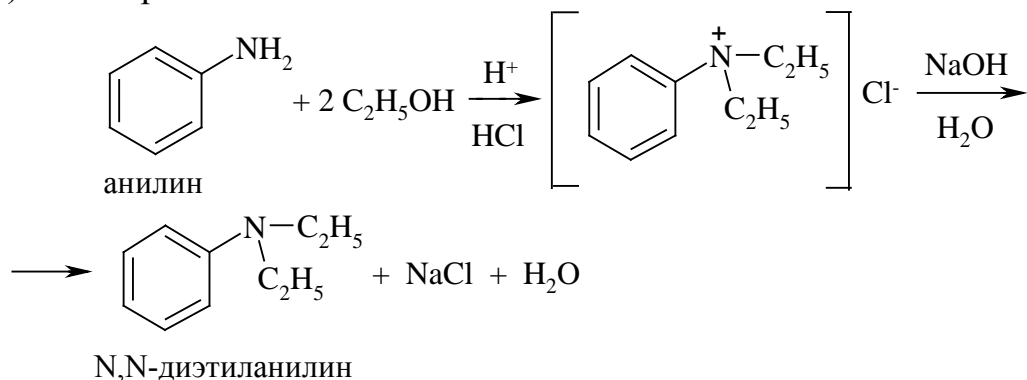


Кислотные свойства у ароматических аминов выражены сильнее, чем у алифатических. Это связано со снижением электронной плотности на атоме азота за счет p, π -сопряжения, приводящего к увеличению поляризации связи N-H. Однако кислотные свойства ароматических аминов очень слабы, и водород может замещаться лишь при действии щелочных металлов и амидов:

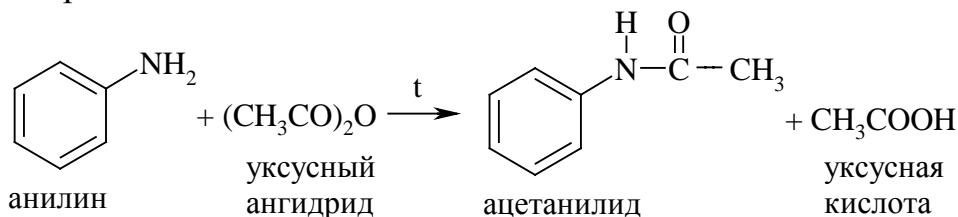


2. *Нуклеофильные реакции.* Хотя нуклеофильные свойства у ароматических аминов выражены слабее, чем у алифатических (за счет сопряжения свободной электронной пары с бензольным кольцом), для них характерны такие реакции, как алкилирование и ацилирование:

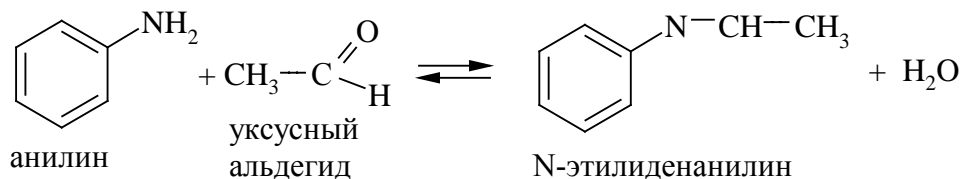
1) алкилирование



2) ацилирование

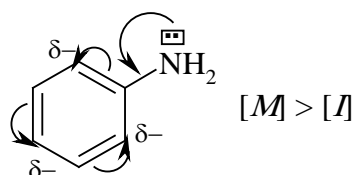


3) реакции с альдегидами и кетонами



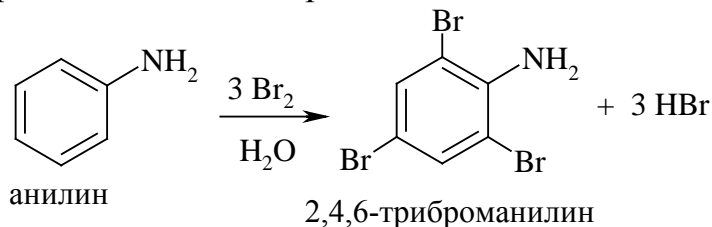
3. *Электрофильное замещение.* Нуклеофильные свойства углерода C^δ ароматического кольца, несвязанного с аминогруппой, обеспечивают реакции электрофильного замещения.

Аминогруппа, связанная с бензольным циклом, выступает как *орто*-, *пара*-ориентант в реакциях электрофильного ароматического замещения.

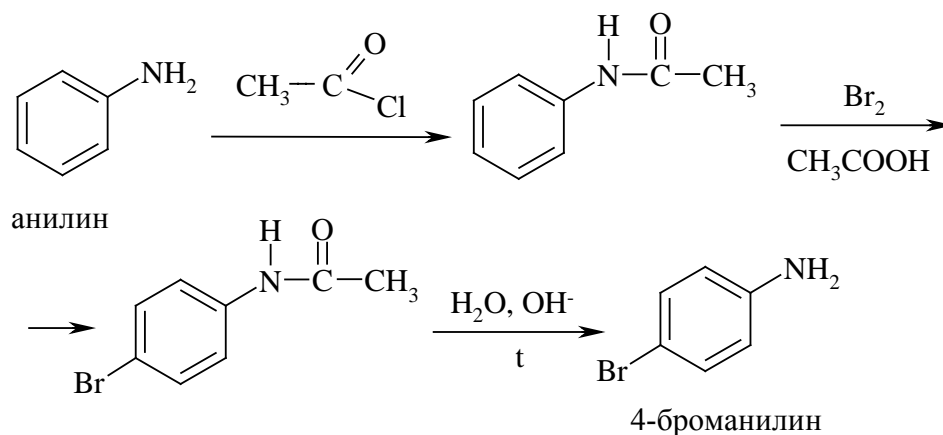


Поскольку положительный эффект сопряжения аминогруппы в анилине и других ароматических аминах значительно преобладает над ее отрицательным индуктивным эффектом, аминогруппа является в целом сильным электронодонорным активирующим заместителем.

Активность анилина в реакциях **галогенирования** столь высока, что эти реакции не требуют применения катализатора, а замещение на галоген протекает сразу в три положения быстро и количественно.

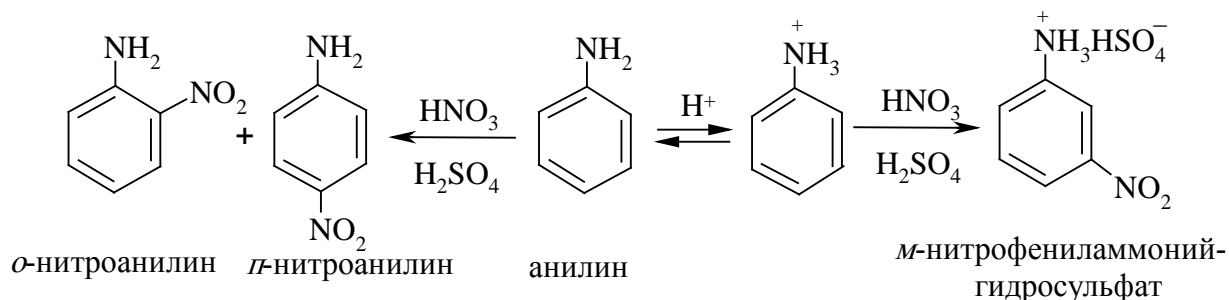


Чтобы задержать реакцию на стадии монозамещения, приходится снижать активирующее действие аминогруппы, что достигается ее ацилированием. Бромирование ацетанилида в уксусной кислоте дает с ацетанилидом почти исключительно 4-бромацетанилид.



о-, *п*-Ориентация наблюдается и при электрофильном **нитровании**. Однако в присутствии сильных минеральных кислот ароматические амины

подвергаются протонированию. Аминогруппа протонируется с образованием аммониевой группы, которая является *мета*-ориентантом, дезактивирующим электрофильную атаку. Поэтому при действии на анилин нитрующей смеси образуется сложная смесь *о*-, *п*- и *м*-нитроанилинов.

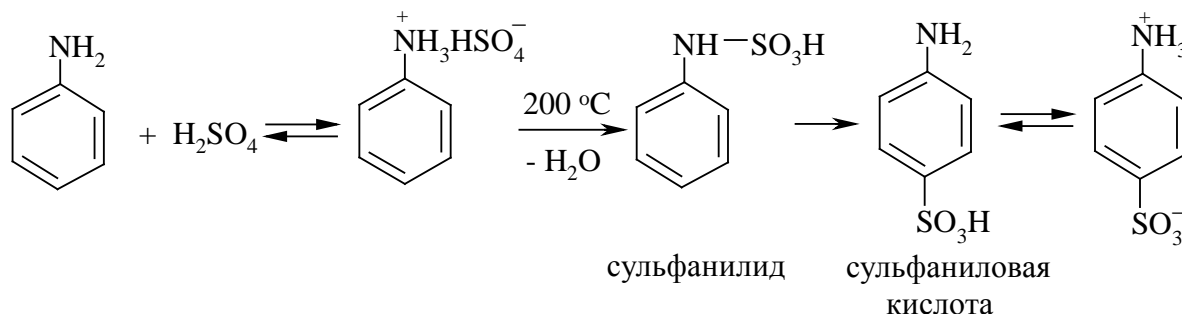


Это свойство ароматических аминов учитывают при их нитровании.

Кроме того, следует иметь в виду и окислительное действие азотной кислоты, вследствие чего смесь анилина с азотной кислотой может самовоспламеняться.

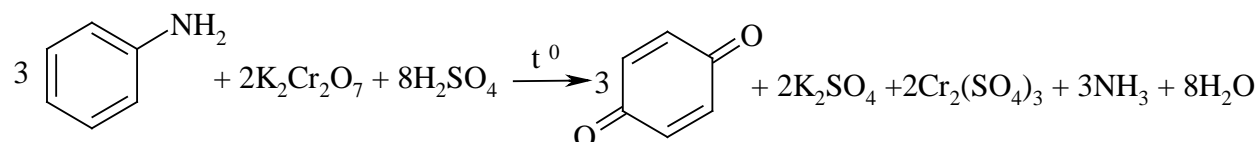
Для снижения основных свойств анилина и предотвращения возможных окислительных процессов при получении *п*-нитроанилина проводят предварительную защиту аминогруппы ацилированием.

Сульфирование анилина проводят концентрированной серной кислотой при 180–200 °С. Образующаяся вода в ходе процесса отгоняется (в промышленности этот метод известен как *запекание*). Продуктом реакции является анилин-4-сульфо кислота (*сульфаниловая кислота*).



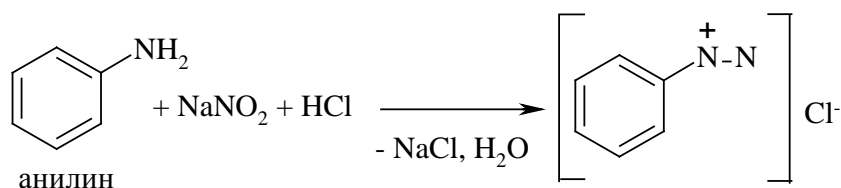
Первоначальным продуктом оказывается гидросульфат анилина, который при нагревании теряет воду с образованием сульфанилида, подвергающегося быстрой изомеризации. Поскольку сульфирование – обратимый процесс, то можно предположить, что *п*-изомер образуется как термодинамически наиболее устойчивый изомер. Сульфаниловая кислота имеет строение внутренней соли. Она плохо растворима в холодной воде, но лучше растворяется в горячей воде.

4. Реакции окисления осуществляются за счет нуклеофильных свойств углерода $\text{C}^{\delta-}$, связанного с аминогруппой – реакции с электрофилами:

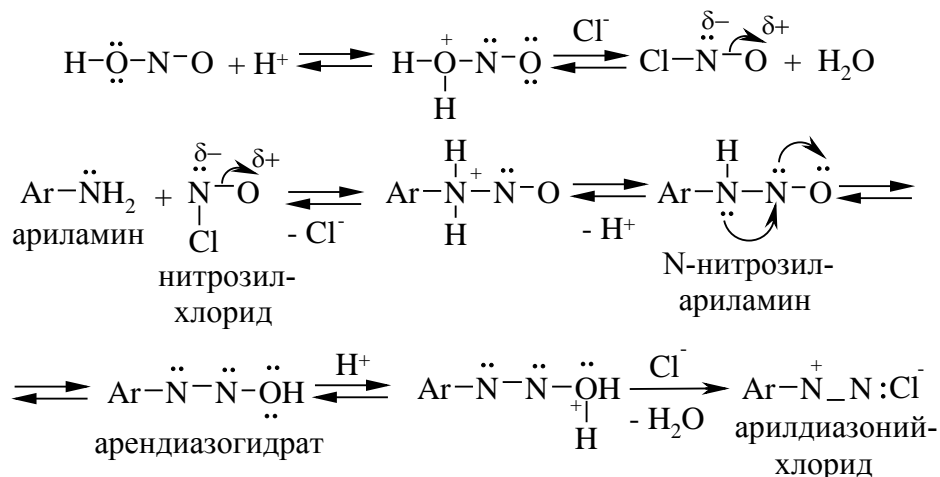


6. Диазо- и азосоединения

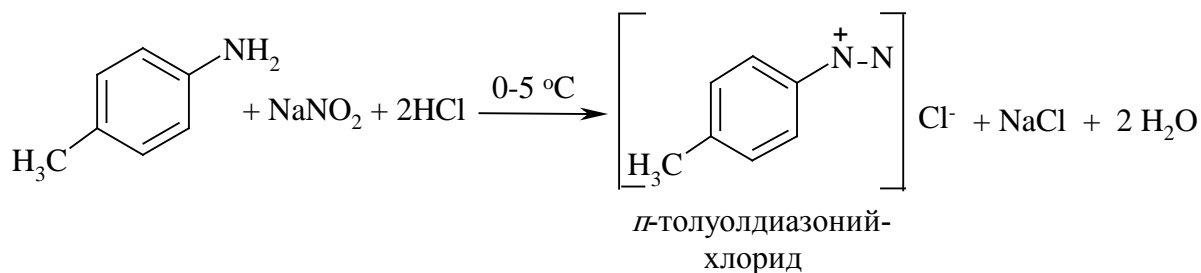
К особым свойствам ароматических аминов нужно отнести реакции с азотистой кислотой. Эти реакции приводят к образованию *солей диазония*:



Механизм реакции диазотирования:

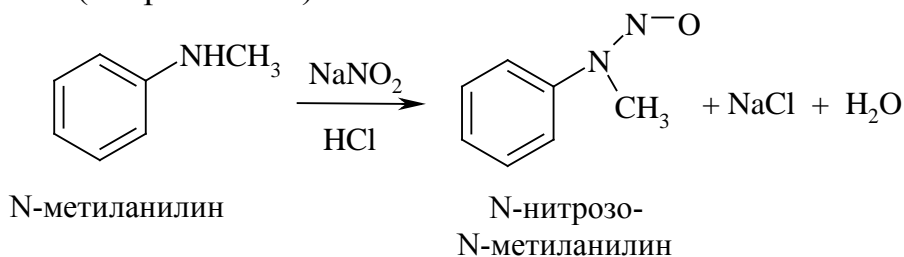


Донорные заместители будут увеличивать устойчивость солей фенил-диазония, а акцепторные заместители наоборот уменьшают устойчивость этих солей.

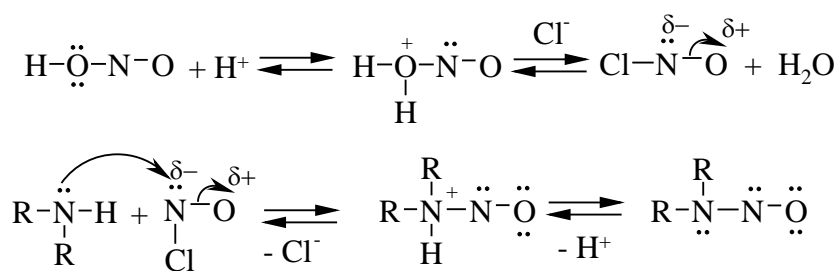


Реакцию получения ароматических солей диазония называют *диазотированием*. Впервые эту реакцию провел П. Гресс в 1858 году.

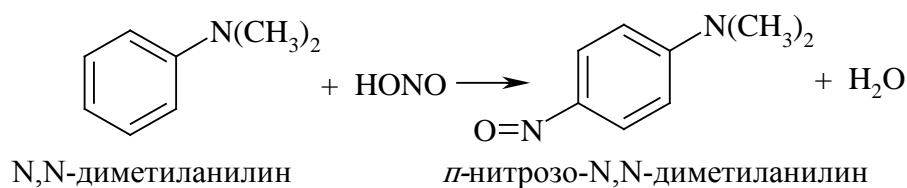
Вторичные амины при взаимодействии с азотистой кислотой образуют нитрозоамины (нитрозамины).



Согласно предложенному механизму реакции, нитрозирующим агентом выступает нитрозилхлорид.

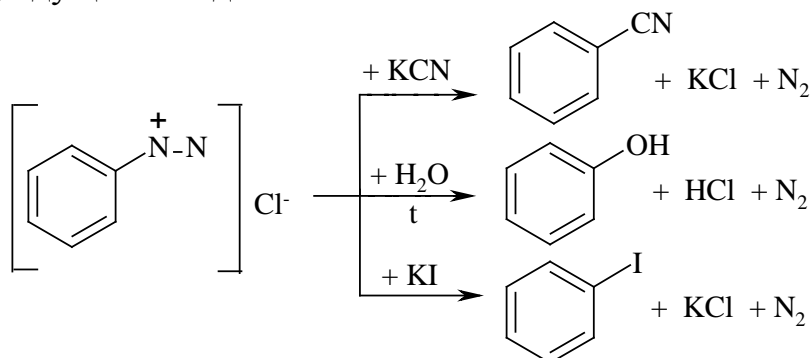


Третичные амины ароматического ряда реагируют с азотистой кислотой, но реакция нитрозирования идет не по аминогруппе, а в ароматическое ядро как электрофильное ароматическое замещение. В качестве продукта образуется С-нитрозосоединение.



Химические свойства солей диазония. Многочисленные реакции солей диазония обычно делят на две группы: реакции, идущие с выделением азота, и реакции, идущие без выделения азота.

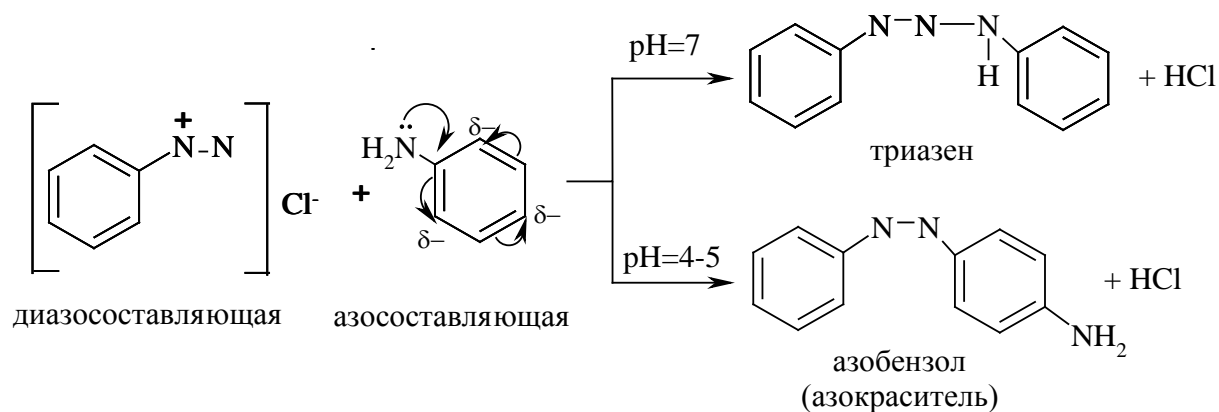
1. Реакции, идущие с выделением азота:



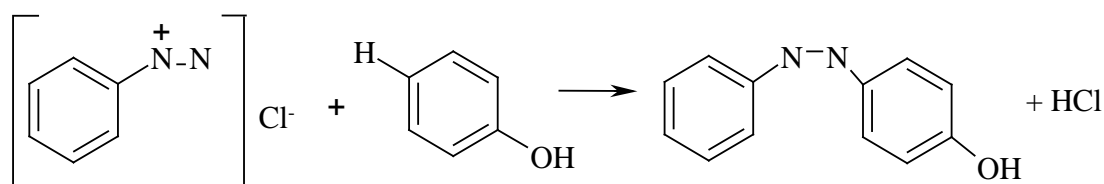
2. Реакции, идущие без выделения азота:

Из ряда реакций, идущих без выделения азота, наибольшее значение имеют реакции образования *азокрасителей*. Азокрасители получают при взаимодействии солей диазония:

а) с ароматическими аминами

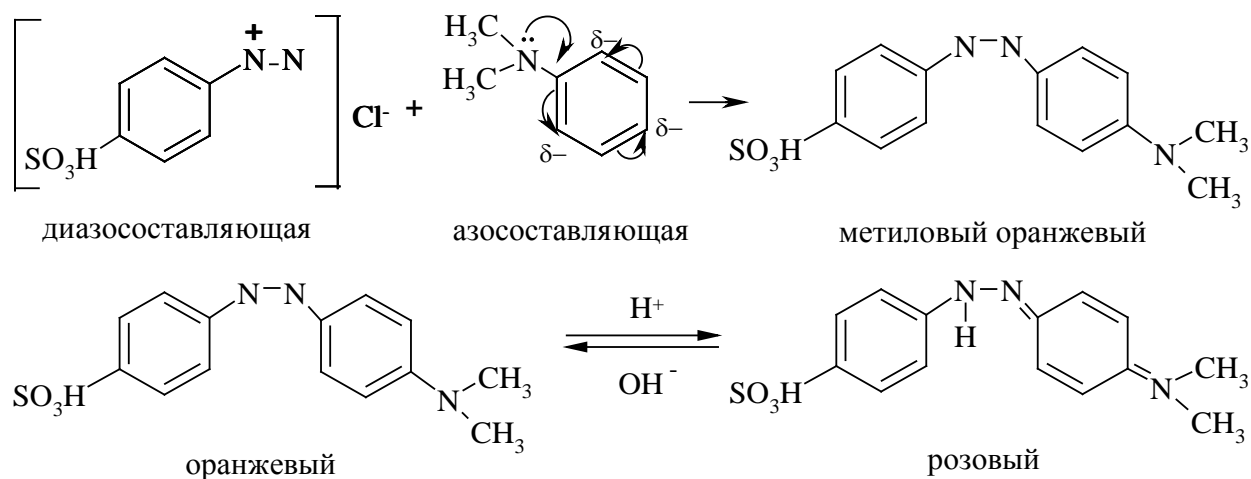


б) с фенолами



Реакция азосочетания – это типичная реакция электрофильного замещения, в которой действующим реагентом является катион диазония, направляющийся в наиболее активированное *para*-положение амина (фенола).

Положительный заряд на диазосоставляющей можно усилить введением в бензольное кольцо акцепторного заместителя.

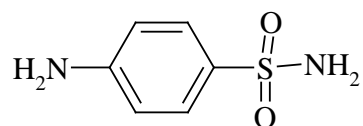


Красители, как правило, содержат атомные группы, обуславливающие их окраску, – хромофоры ($-\text{N}=\text{N}-$ азогруппа, $-\text{N}=\text{O}$ нитрозогруппа, $>\text{C}=\text{O}$ карбонил, и т. д.) и атомные группы, носящие название ауксохромов ($-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{SO}_3$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, и др.).

7. Применение аминов

Амины применяют как органические основания в реакциях аминирования, в качестве растворителей – для извлечения урана из сернокислых растворов. Соли четвертичных аммониевых оснований, содержащих в своем со-

ставе длинноцепочечные алкильные радикалы, являются поверхностно активными веществами (детергентами), обладающими бактерицидным действием. Ароматические амины, их нитро-, сульфо- и оксипроизводные применяются в производстве азокрасителей (например, метилоранж), дифенилметановых (например, ауксин), трифенилметановых (малахитового зеленого) красителей. Дифениламин является реактивом на нитрат-ионы и стабилизатором бездымных порохов, предохраняющим от разложения нитроцеллюлозу. Многие амины являются биологически активными веществами и используются в качестве лекарственных препаратов. Наиболее известным из такого рода лекарственных средств является стрептоцид (белый стрептоцид, пронтальбин, сульфаниламид, *n*-аминобензолсульфамид):



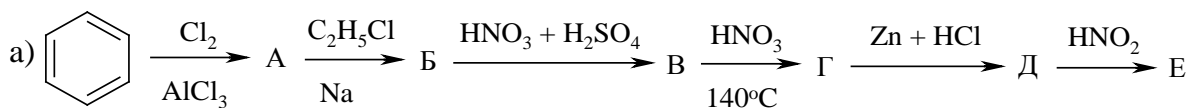
Стрептоцид применяют для лечения эпидемического цереброспинального менингита, рожи, ангины, острой и хронической гонореи, для профилактики раневой инфекции, лечения ран и переломов.

Вопросы и упражнения

1. Напишите и назовите все возможные изомеры для соединений следующего элементного состава: C_3H_9N , $C_4H_{11}N$, C_7H_9N , $C_{12}H_{11}N$.
2. Получите всеми возможными способами этиламин, диметиламин, триметиламин, анилин, *n*-толлуидин.
3. С точки зрения молекулярно-орбитальной теории образования химической связи изобразите строение метиламина, диметиламина, триметиламина, анилина. Распределите электронную плотность в молекулах.
4. Расположите в ряд возрастания основности:
 - а) дибутиламин, бутиламин, *трет*-бутиламин, аммиак, сульфаниловая кислота;
 - б) *о*-броманилин, *м*-броманилин, *м*-нитроанилин, аммиак, вода, метиламин;
 - в) гидроксилламин, диметиламин, аммиак, NH_2^- , *n*-нитроанилин, 2,4,6-тринитроанилин;
 - г) *трет*-бутиламин, метиламин, аммиак, *N*-метиланилин, трифениламин;
5. Напишите уравнения реакций метиламина, диметиламина, триметиламина, анилина с соляной, серной, азотной, азотистой кислотами.
6. На примере анилина рассмотрите реакции галогенирования, нитрования в серной кислоте, сульфирования в ароматическое ядро.
7. На примере анилина напишите механизм реакции диазотирования.
8. Из метана и любых неорганических реагентов получите: а) *м*-иодэтилбензол, б) метилфенилметан, в) *м*-хлорэтилбензол, г) *n*-иодтолуол, д) *м*-дихлорбензол, е) фенилгидразин.

9. Азосоединения. Реакция азосочетания на примере образования метилового оранжевого. Причина изменения окраски последнего в кислой и щелочной среде.

10. Осуществите следующие цепочки превращений:



б) бензол → нитробензол → анилин → ацетаниlid → белый стрептоцид;

в) бензол → нитробензол → анилин → сульфаниловая кислота.

Проверь себя

1. Сколько изомеров имеет соединение следующего элементного состава: $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$?

- | | |
|------------|----------|
| а) четыре, | б) пять, |
| в) шесть, | г) семь. |

2. Какое соединение получится в реакции взаимодействия этиламина с пропилхлоридом?

- | | |
|--------------------|------------------|
| а) диэтиламин, | б) дипропиламин, |
| в) пропилэтиламин, | г) пентиламин. |

3. В трех пробирках находятся этиламин, диэтиламин и триэтиламин. В каждую из пробирок добавили раствор азотистой кислоты. В пробирке № 1 раствор окрашивается в желтый цвет, во второй пробирке выделяется газ, а в третьей не наблюдается никаких явлений. Какое соединение находилось в первой пробирке?

- | | |
|-----------------|--------------|
| а) диэтиламин, | б) этиламин, |
| в) триэтиламин. | |

4. Расположите в ряд возрастания основности N-пропиланилин, анилин, *o*-пропиланилин, аммиак, *o*-нитроанилин.

- | |
|---|
| а) анилин, N-пропиланилин, аммиак, <i>o</i> -пропиланилин, <i>o</i> -нитроанилин, |
| б) N-пропиланилин, анилин, <i>o</i> -пропиланилин, аммиак, <i>o</i> -нитроанилин, |
| в) <i>o</i> -нитроанилин, аммиак, анилин, <i>o</i> -пропиланилин, N-пропиланилин, |
| г) <i>o</i> -нитроанилин, анилин, <i>o</i> -пропиланилин, аммиак, N-пропиланилин. |

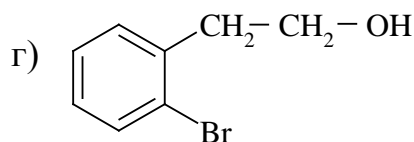
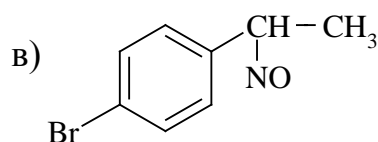
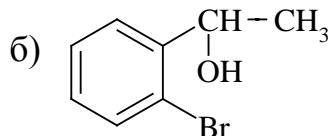
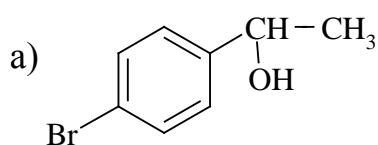
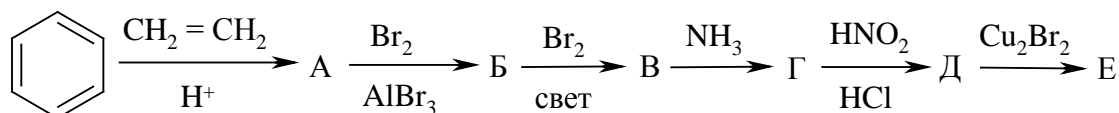
5. Расположите в ряд уменьшения основности *o*-хлораминобензол, *m*-нитроаминобензол, *o*-толуидин, *n*-анизидин, анилин.

- | |
|---|
| а) <i>o</i> -хлораминобензол, <i>o</i> -толуидин, <i>n</i> -анизидин, <i>m</i> -нитроаминобензол, анилин, |
| б) <i>o</i> -хлораминобензол, <i>o</i> -толуидин, <i>n</i> -анизидин, анилин, <i>m</i> -нитроаминобензол, |

в) *м*-нитроаминобензол, анилин, *п*-анизидин, *о*-толуидин, *о*-хлор-аминобензол,

г) *п*-анизидин, *о*-хлораминобензол, *о*-толуидин, анилин, *м*-нитро-аминобензол.

6. Какое соединение получится в результате следующей цепочки пре-вращений?



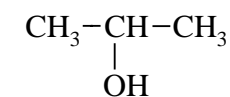
Тема 5. Спирты

1. Классификация, номенклатура и изомерия.
2. Методы получения спиртов.
3. Физические свойства спиртов.
4. Химические свойства спиртов.
5. Непредельные спирты.
6. Многоатомные спирты.
7. Применение спиртов.

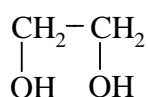
1. Классификация, номенклатура и изомерия

Спиртами называются производные углеводородов, содержащие груп-пу (или несколько групп) –ОН, называемую гидроксильной группой или гид-роксилом.

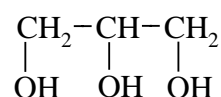
Классификация. По количеству гидроксильных групп, содержащихся в молекуле, спирты подразделяют на одноатомные, двухатомные, трехатомные и многоатомные:



изопропиловый
спирт



этиленгликоль

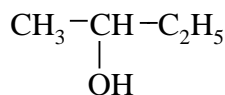


глицерин

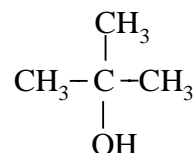
В зависимости от того, при каком атоме углерода находится гидроксил, спирты подразделяют на первичные, вторичные и третичные:



первичный
бутиловый
спирт

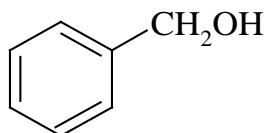


вторичный
бутиловый
спирт



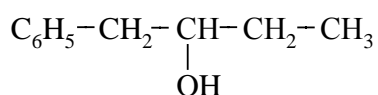
третичный
бутиловый
спирт

В ароматическом ряду встречаются соединения с гидроксильной группой в боковой цепи – так называемые ароматические спирты. Свойства гидроксильной группы в ароматических спиртах не отличаются от свойств спиртов алифатического ряда.

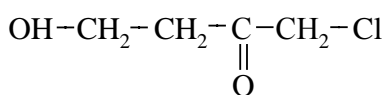


бензиловый спирт

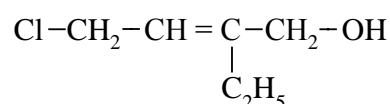
Номенклатура. В соответствии с номенклатурой ИЮПАК при построении названия одноатомного спирта к названию родоначального углеводорода добавляется суффикс *-ол*. При наличии в соединении более старших функций гидроксильная группа обозначается префиксом *гидрокси-* (русский вариант *окси-*).



1-фенилбутанол-2



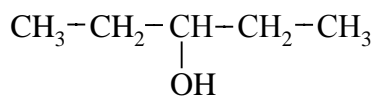
4-окси-1-хлорбутанон-2



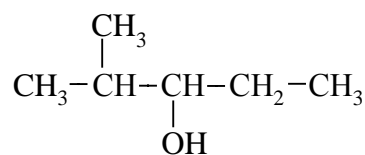
4-хлор-2-этилбутен-2-ол-1

Простейшие спирты называют по радикалам, с которыми соединена гидроксильная группа: $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ – изопропиловый спирт, $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ – *трет*-бутиловый спирт.

Согласно *рациональной номенклатуре*, спирты рассматриваются как производные метилового спирта – карбинола:



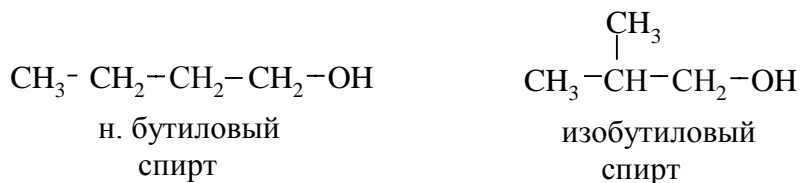
диэтилкарбинол



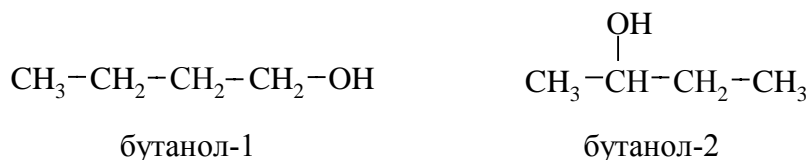
изопропилэтилкарбинол

Изомерия спиртов зависит от изомерии углеводородной цепи и положения гидроксила:

– структурная изомерия скелета углеводородной цепи:

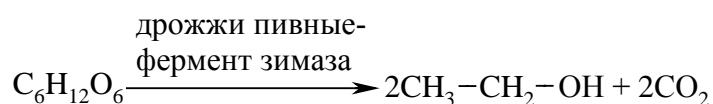


– структурная изомерия положения гидроксильной группы:



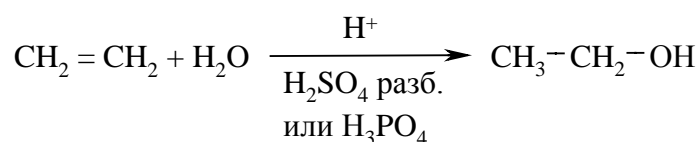
2. Методы получения спиртов

В промышленных масштабах спирты получают *биотехнологическим методом* – сбраживанием сахаристых веществ с использованием одноклеточных грибов:

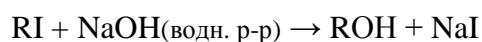


Существует также несколько лабораторных способов получения спиртов:

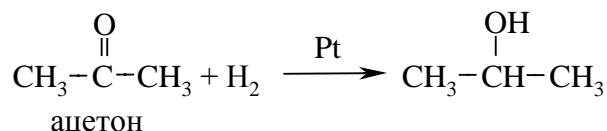
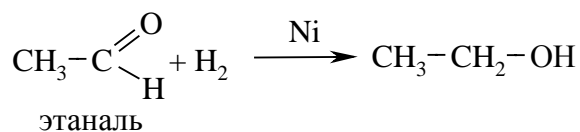
1) *гидратация алкенов*:



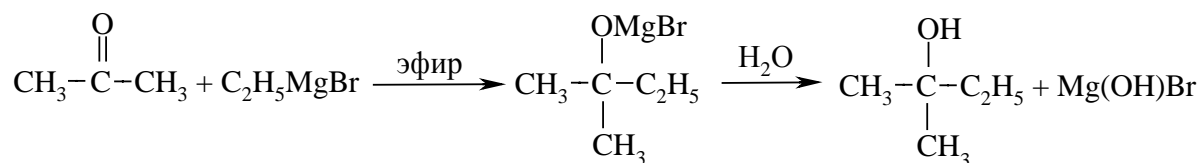
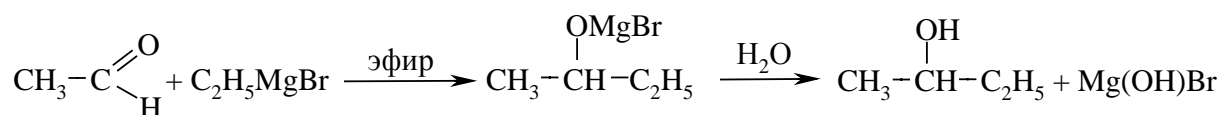
2) *гидролиз галогенуглеводородов*:



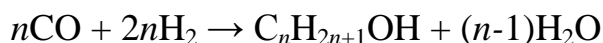
3) *гидрирование альдегидов и кетонов*:



4) *восстановление альдегидов и кетонов* магнийорганическими соединениями:



5) нагревание под давлением оксида углерода (II) и водорода в присутствии катализаторов (Fe, Co):

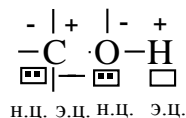


3. Физические свойства спиртов

Спирты существуют в двух агрегатных состояниях: жидком ($\text{C}_1\text{--C}_{11}$) и твердом (C_{12} и выше). Они растворимы в воде, а плотность их всегда ниже 1. С ростом молекулярной массы спиртов понижается их растворимость в воде, возрастает температура кипения. Спирты имеют более высокие температуры кипения по сравнению с таковыми углеводородов и галогенуглеводородов с тем же числом углеродных атомов. Это связано с наличием в молекулах спиртов полярной гидроксильной группы и ее способностью образовывать межмолекулярные водородные связи. Низшие спирты имеют характерный спиртовой запах, средние – обладают неприятным запахом, а высшие спирты запаха не имеют. Многоатомные спирты обладают сладким вкусом.

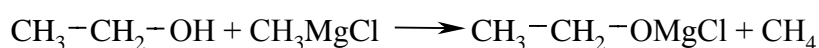
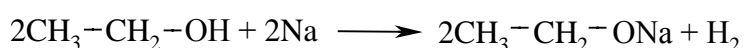
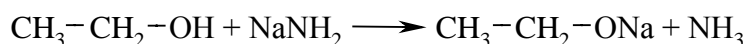
4. Химические свойства спиртов

Химические свойства предельных спиртов обусловлены главным образом функциональной группой (гидроксильной) и связаны с особенностями распределения электронной плотности в молекуле в целом, а также с поляризацией отдельных связей. В функциональной группе спиртов можно выделить 4 реакционных центра:



Из-за +I-эффекта алкильного радикала в спиртах более выражены нуклеофильные свойства кислорода $\text{O}^{\delta-}$.

Кислотные свойства спиртов. Электрофильные свойства водорода $\text{H}^{\delta+}$ (кислота Бренстеда) проявляются в реакциях с нуклеофилами (кислотные свойства):

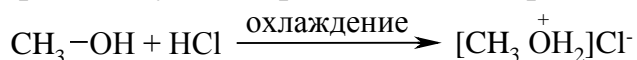


Понижение кислотных свойств спиртов и возрастание основных происходит под влиянием алкильного радикала, вызывающего положительный индуктивный эффект, который противодействует поляризации связи О–Н (+I алкильного радикала нагнетает избыточную электронную плотность на атом кислорода и полярность связи О–Н уменьшается). Сила положительно-индукционного эффекта возрастает с увеличением размера и степени разветвленности алкильного радикала. Поэтому кислотные свойства убывают, а основные возрастают при переходе от первичных к третичным спиртам:



Однако сильными основаниями спирты не являются и при разбавлении их растворов в минеральных кислотах они выделяются в свободном состоянии.

Основные свойства спиртов. Неподеленная электронная пара кислорода $\text{O}^{\delta-}$ позволяет спиртам вступать в реакции солеобразования:

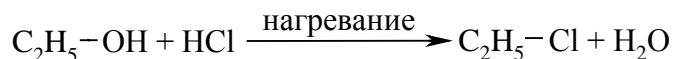


Эта способность спиртов имеет большое значение для реакций, сопровождающихся расщиплением связи С–О, так как в ионе алкилоксония близость положительно заряженного атома кислорода и электронодефицитного атома углерода разрыхляет связь С–О и облегчает реакции замещения.

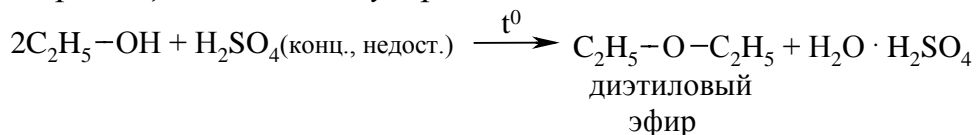
Основные свойства спиртов в ряду (первичные, вторичные, третичные) возрастают благодаря усилению +I алкильного радикала, что способствует повышению электронной плотности на атоме кислорода и облегчает присоединение протона.

Реакции замещения. Нуклеофильные свойства кислорода $\text{O}^{\delta-}$ обуславливают также и реакции замещения группы –ОН:

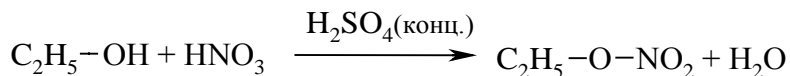
– галогенирование



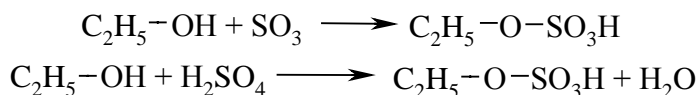
– дегидратация межмолекулярная



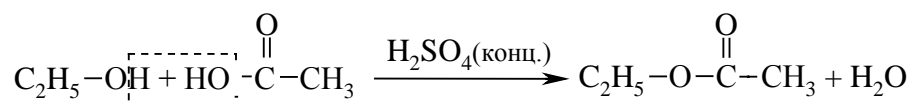
– нитрование



– сульфирование

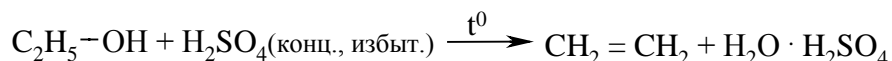


– этерификация



Перечисленные реакции протекают по механизму нуклеофильного замещения, причем в случае вторичных и третичных спиртов реакция осуществляется по S_N1 -механизму, а в случае первичных спиртов возможно бимолекулярное замещение (S_N2 -механизм).

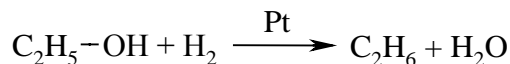
За счет нуклеофильных свойств кислорода в гидроксильной группе возможна также и реакция внутримолекулярной дегидратации, протекающая по правилу Зайцева:



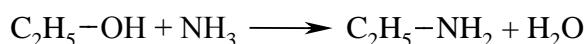
Эта реакция конкурирует с нуклеофильным замещением, но требует более жестких условий. Следует отметить, что реакционная способность зависит от строения спирта. Так, третичные спирты подвергаются дегидратации значительно легче, чем вторичные и первичные.

Реакции с нуклеофилами. Электрофильные свойства углерода $\text{C}^{\delta+}$ проявляются в реакциях с нуклеофилами:

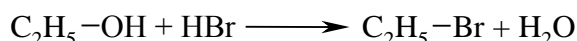
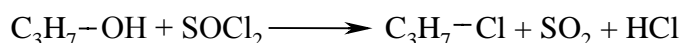
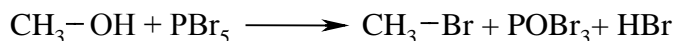
– гидрирование



– аминирование



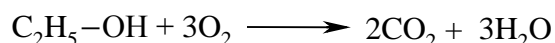
– галогенирование



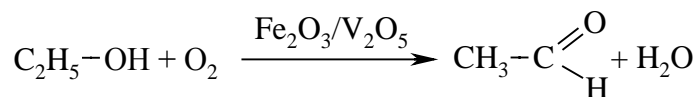
Реакция взаимодействия спирта с галогенопроизводными кислотами обратима. Чтобы сдвинуть равновесие вправо, необходимо удалять из реакционной смеси воду. Поэтому реакцию ведут в присутствии водоотнимающих средств, например концентрированной серной кислоты.

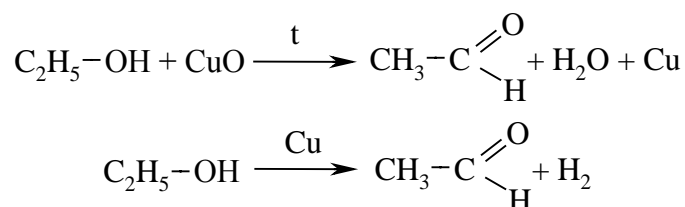
Реакции окисления. Спирты окисляются гораздо легче, чем алканы. Действие окислителя направлено, прежде всего, на уже окисленный атом углерода. Окисление может быть полное и неполное:

– окисление полное (горение)

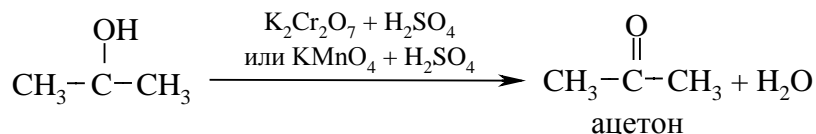


– окисление неполное

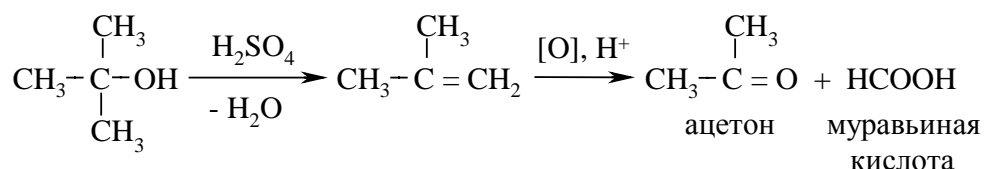




Вторичные спирты окисляются с образованием кетонов и требуют более жестких условий для осуществления реакций:



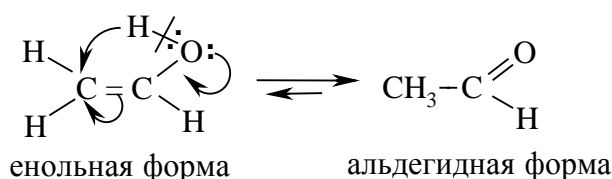
Третичные спирты окисляются с трудом, и реакция сопровождается де-струкцией молекулы. С сильным окислителем в кислой среде они сначала подвергаются дегидратации, превращаясь в алкены, которые затем окисляются с образованием кислот и / или кетонов:



Реакции окисления имеют большое значение, так как они позволяют получить важные органические продукты из легкодоступных спиртов, си-вушных масел и др.

5. Непредельные спирты

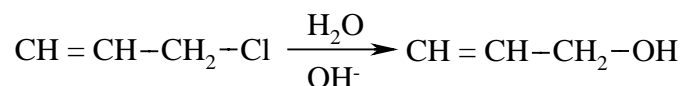
Простейший непредельный спирт – *виниловый* $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OH}$. Он не способен к существованию в свободном виде и тут же перегруппировывается в ацетальдегид:



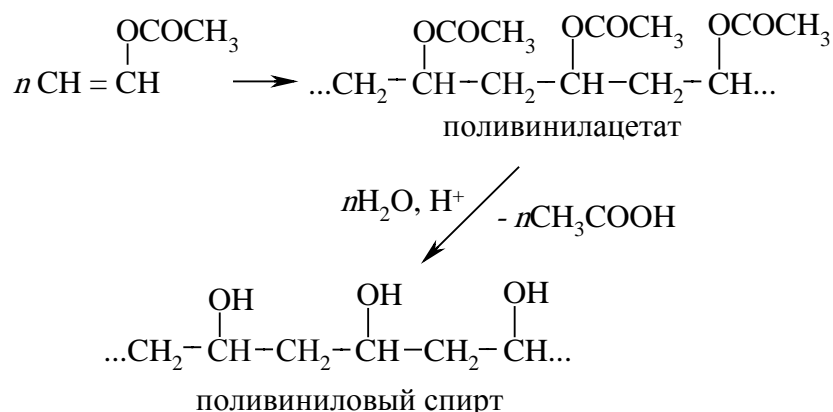
Соединения, содержащие гидроксил у двойной связи, называются ви-ниловыми спиртами. Они неустойчивы и тут же перегруппировываются в карбонильные соединения (правило Эльтекова). Несмотря на неустойчивость виниловых спиртов, их эфиры – вполне устойчивые вещества.

Если двойная связь удалена от гидроксильной группы, молекула про-являет свойства бифункционального соединения, то есть и двойная связь и гидроксильная группа реагируют самостоятельно.

Аллиловый спирт может быть получен гидролизом хлористого аллила:



Очень важное значение имеют некоторые полимеры на основе виниловых эфиров:

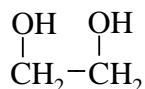


6. Многоатомные спирты

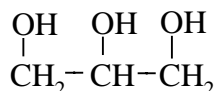
Соединения, содержащие две или три гидроксильные группы у одного атома углерода, не стабильны и тут же теряют молекулу воды, превращаясь в альдегиды, кетоны или кислоты:



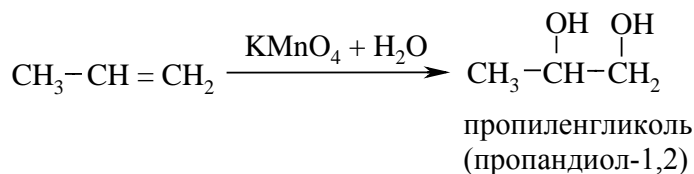
Если в углеводороде заместить два атома водорода у разных углеродных атомов на гидроксильные группы, образуются двухатомные спирты (*гликоли*). Простейшим представителем из них является этиленгликоль (этан-диол-1,2).



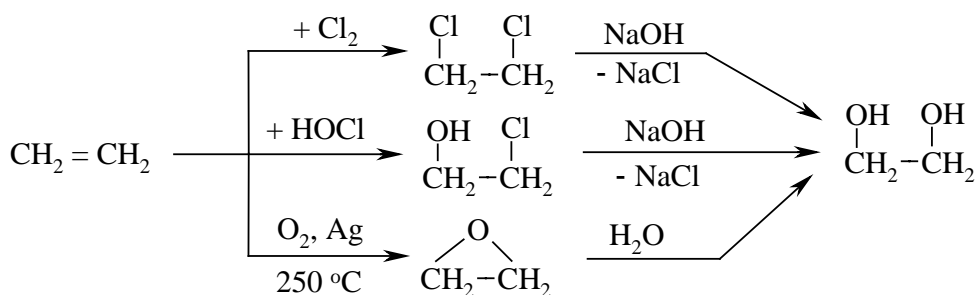
Трехатомные спирты содержат три гидроксильные группы. Наиболее важный первый представитель этой группы – глицерин (пропантриол-1,2,3):



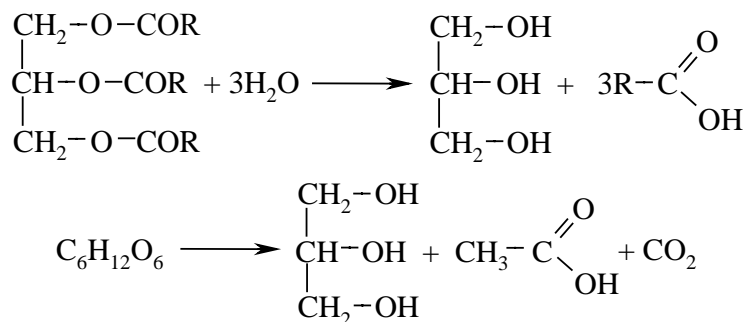
Получение многоатомных спиртов. Общим методом синтеза гликолей является окисление олефинов перманганатом в нейтральной среде:



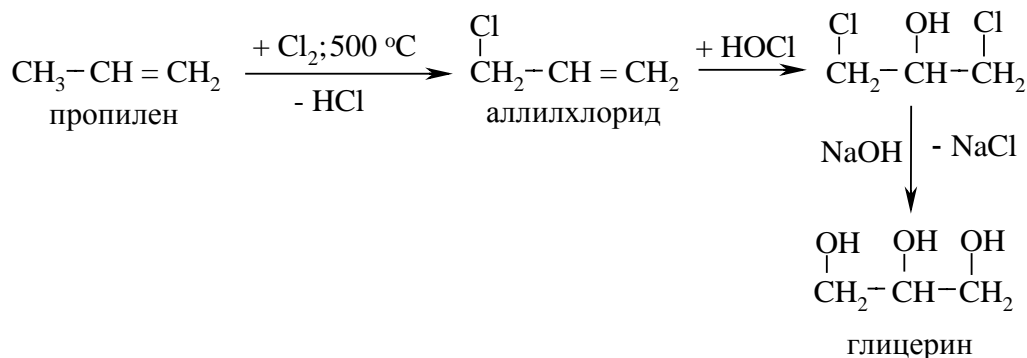
Из газов крекинга нефти получают этиленгликоль с помощью уже известной нам реакции присоединения к алкенам галогенов с последующим гидролизом их продуктов:



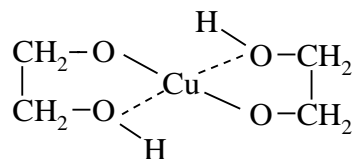
Раньше глицерин получали исключительно гидролизом жиров и брожением сахаристых веществ в присутствии гидросульфита натрия:



В промышленных масштабах глицерин получают из пропиленовой фракции газов крекинга нефти. В синтезе используется не характерная для алкенов реакция замещения:

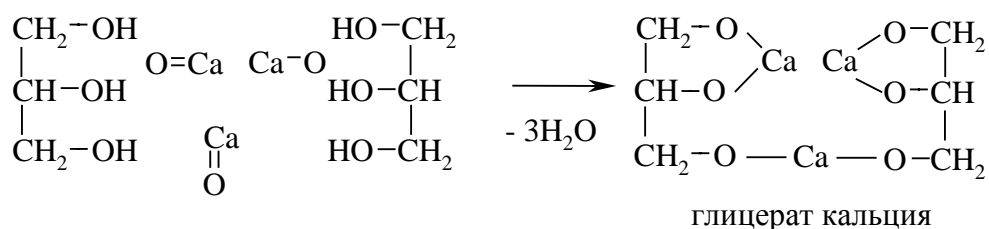


Химические свойства многоатомных спиртов. Гликоли и глицерины дают все реакции одноатомных спиртов с тем лишь различием, что в реакции могут участвовать как одна, так и две (три) спиртовые группы. Следует отметить, что в многоатомных спиртах водород замещается легче, чем в одноатомных, что объясняется несколько большей кислотностью их. Особенно легко идет замещение атома водорода на ионы тяжелых металлов с образованием хелатных соединений:

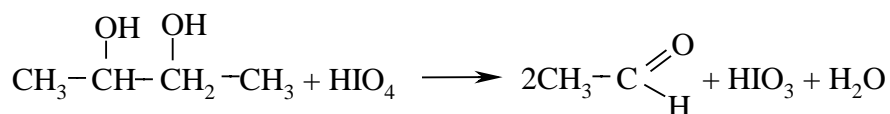


Образование солей с ионами меди (II) служит качественной реакцией на многоатомные спирты.

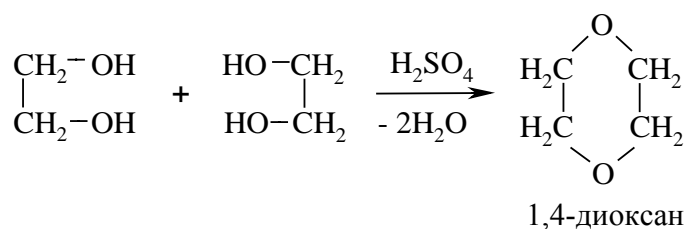
Надо отметить, что благодаря сильным кислотным свойствам. Многоатомные спирты образуют соли не только при взаимодействии с активными металлами, но и с их оксидами:



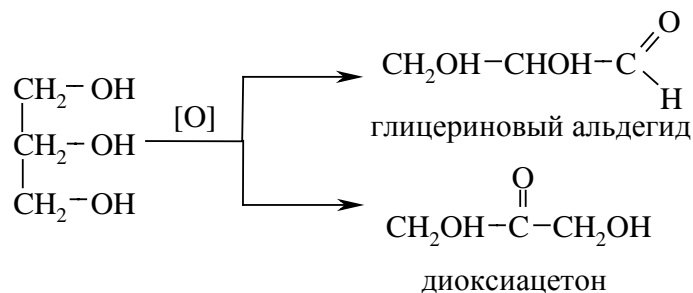
Под действием йодной кислоты идет разрыв углерод-углеродной связи в α -гликольном фрагменте с образованием по месту разрыва карбонильной группы:



При нагревании этиленгликоля с небольшим количеством серной кислоты образуется циклический простой эфир – *диоксан*:



При мягком окислении глицерина образуется глицериновый альдегид и диоксиацетон:



Спирты с большим количеством гидроксильных групп встречаются в природных продуктах. Все они имеют нормальный углеродный скелет и образуются из соответствующих сахаров. Многоатомные спирты с четырьмя углеродными атомами называются *эритринами*, с пятью – *пентитами*, с шестью – *гекситами*.

7. Применение спиртов

Метанол используется в больших количествах в химической технологии как исходный продукт для введения метильных групп, как растворитель лаков, для приготовления формалина и формальдегида. Этанол – очень ценный продукт пищевой промышленности. В медицине применяется для при-

готовления спиртовых настоек, в качестве обеззараживающего средства. В промышленности – для изготовления 1,3-бутадиена, а также в качестве растворителя. Этанол, синтезированный из отходов лесной промышленности, так называемый гидролизный спирт, применяется для получения синтетического каучука. Первичные бутиловые спирты являются ценными растворителями, применяются для синтеза сложных эфиров. Из высших спиртов наибольшее значение имеют цетиловый спирт, входящий в состав спермачета, и мерициловый спирт, входящий в виде сложного эфира в состав пчелиного и растительного воска. Этиленгликоль применяется в производстве антифризов. Глицерин используется в производстве нитроглицерина (взрывчатое вещество). Пяти- и шестиатомные спирты – ксилит и сорбит – нашли свое применение в лечебном питании как заменитель сахара.

Вопросы и упражнения

1. Напишите и назовите все возможные изомеры соединений следующего элементного состава: C_3H_7OH , C_4H_9OH , $C_3H_6(OH)_2$, $C_3H_5(OH)_3$, $C_4H_8(OH)_2$, $C_4H_7(OH)$.

2. Получите всеми возможными способами: этанол, пропанол-1, пропанол-2, метанол, этандиол, пропантриол.

3. С точки зрения молекулярно-орбитальной теории образования химической связи изобразите строение: а) этанола, пропанола-2, *трет*-бутилового спирта. Распределите электронную плотность в молекулах.

4. Сколько литров CO_2 выделится при спиртовом брожении 3 моль глюкозы? (у. н.).

5. Расположите в ряд возрастания кислотности следующие соединения:

а) метанол, пропанол-2, 2-метилпропанол-2, вода, соляная кислота;

б) этанол, 2-хлорэтанол-1, пропанол-1, 3-хлорпропанол-1, 2,2,2-трихлорэтанол-1.

6. Осуществите превращения:

а) этанол \rightarrow хлорэтан \rightarrow этилен \rightarrow этиленгликоль \rightarrow 1,2-дихлорэтан \rightarrow \rightarrow ацетилен \rightarrow диметилацетилен \rightarrow бутанол-2;

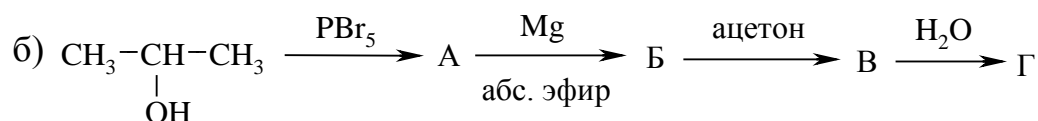
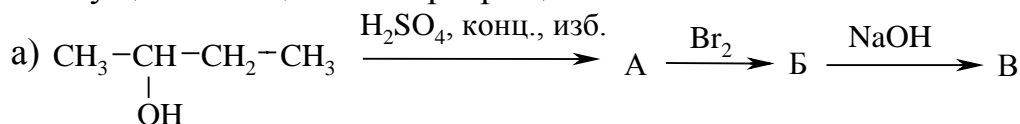
б) $CH_4 \rightarrow CH_3OH \rightarrow C_2H_5OH$;

в) этилен \rightarrow этиленгликоль \rightarrow диоксан;

г) этанол \rightarrow дивинил;

д) этанол \rightarrow бутан.

7. Осуществите цепочки превращений:



8. Определите массовую долю (в %) веществ, полученных в результате взаимодействия раствора этанола объемом 150 мл ($\rho = 0,8$ г/мл) с массовой долей этанола 95 % с натрием массой 46 г, учитывая, что вся вода прореагировала с натрием. *Ответ:* 69,12 % алкоголята натрия, 22,74 % этанола, 8,14 % гидроксида натрия.

Проверь себя

1. Сколько изомеров класса спиртов имеет соединение следующего элементного состава: $C_6H_{13}OH$?

- а) одиннадцать, б) тринадцать,
в) пятнадцать, г) семнадцать.

2. Сколько изомеров имеет соединение элементного состава $C_4H_8(OH)_2$?

- а) восемь,
б) десять,
в) одиннадцать,
г) двенадцать.

3. Сколько изомеров соединения элементарного состава $C_4H_8(OH)_2$ являются нестойкими?

- а) одно,
в) три,
- б) два,
г) четыре.

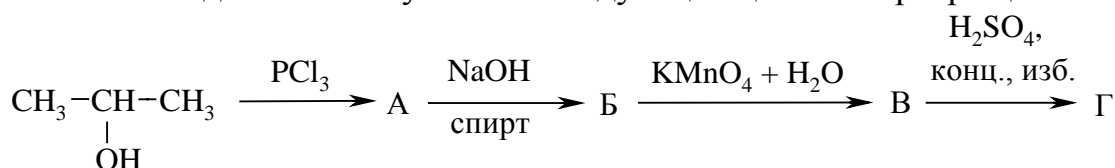
4. Расположите в ряд возрастания основности следующие соединения: метанол, бутанол-2, бутанол-1, 2-метилпропанол-2, аммиак, вода, метиламин.

- а) бутанол-2, бутанол-1, 2-метилпропанол-2, метанол, вода, метиламин, аммиак;
- б) метанол, бутанол-1, бутанол-2, 2-метилпропанол-2, вода, аммиак, метиламин;
- в) вода, метанол, бутанол-1, бутанол-2, 2-метилпропанол-2, аммиак, метиламин;
- г) метанол, бутанол-2, бутанол-1, 2-метилпропанол-2, аммиак, вода, метиламин.

5. Какой спирт можно получить в реакции взаимодействия $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-MgBr}$ с метилэтилкетонем?

- а) 2-метилпентанол-2, б) 3-метилпентанол-3,
в) 2-этилбуанол-2, г) 2-метилпентанол-3.

6. Какое соединение получится в следующей цепочке превращений:



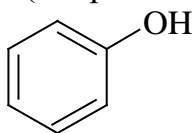
- а) пропиленгликоль, б) ацетон,
в) пропин, г) пропен.

Тема 6. Фенолы

1. Классификация, номенклатура и изомерия.
2. Методы получения фенолов.
3. Физические свойства фенолов.
4. Химические свойства.
5. Многоатомные фенолы.
6. Фенолы нафталинового ряда.
7. Применение фенолов.

1. Классификация, номенклатура и изомерия

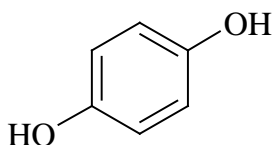
Органические соединения, содержащие гидроксил, связанный непосредственно с атомом углерода ароматического ядра, называются *фенолами*. Общая формула фенолов $\text{Ar}-\text{OH}$, где Ar – ароматический радикал. Простейшим представителем является *фенол* (гидроксibenзол):



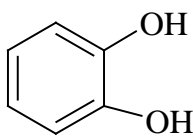
Фенолы занимают особое положение среди оксипроизводных углеводов. Благодаря сильно выраженному взаимному влиянию гидроксильной группы и фенильного ядра свойства фенолов настолько сильно отличаются от свойств спиртов, что их выделяют в отдельный класс оксипроизводных углеводов.

Классификация. Как и в случае со спиртами, фенолы могут быть одно-, двух- и полиатомными.

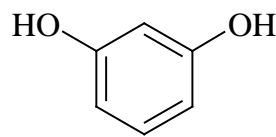
Двухатомные фенолы



1,4-дигидроксibenзол,
гидрохинон

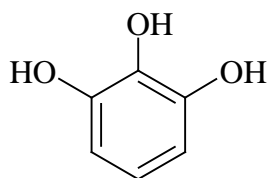


1,2-дигидроксibenзол,
пирокатехин

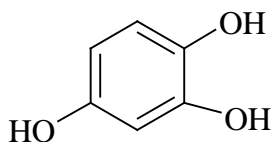


1,3-дигидроксibenзол,
резорцин

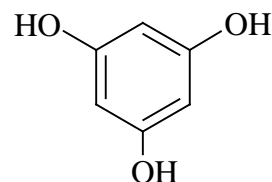
Трехатомные фенолы



1,2,3-тригидроксибензол,
пирогаллол

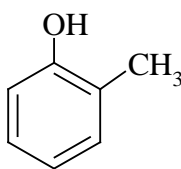


1,2,4-тригидроксибензол

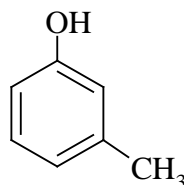


1,3,5-тригидроксибензол

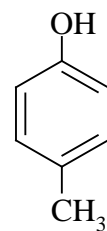
Изомерия. Для фенолов характерна структурная изомерия положения функциональных групп:



o-крезол



m-крезол



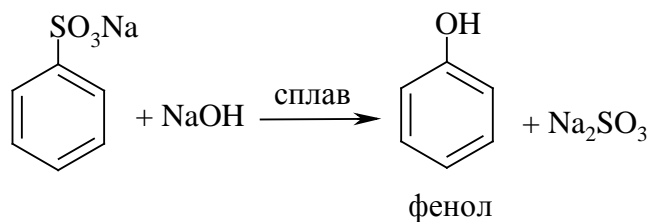
p-крезол

Замещенные фенолы называют как производные фенола или как гидроксиметилпроизводные соответствующего ароматического углеводорода. Часто используются тривиальные названия (крезолы).

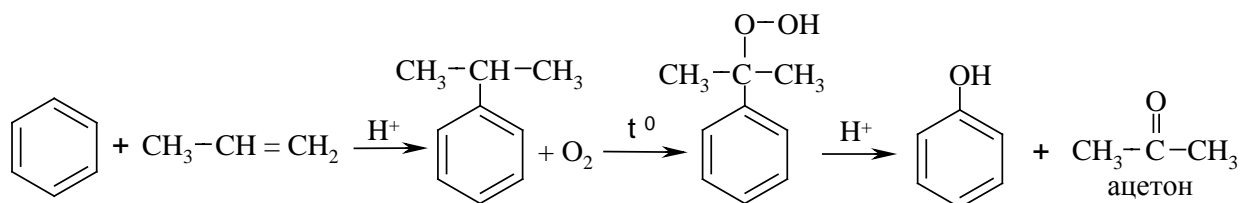
2. Методы получения фенолов

Природными источниками фенола и его гомологов служит каменный уголь, при сухой перегонке которого образуется каменноугольная смола. Разгонкой последнее получают фракцию «карболового масла» (160–230 °С), содержащую фенол и крезолы. Большую часть фенолов синтезируют способами, разработанными в лаборатории.

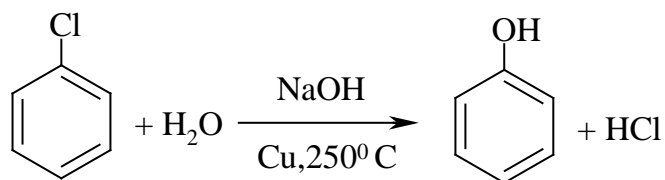
1. Сплавление натриевых солей арилсульфокислот со щелочами:



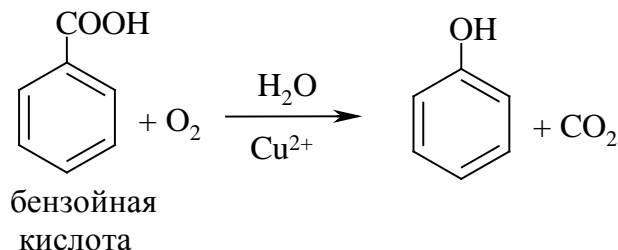
2. Окисление кумола с последующим разложением его гидропероксида:



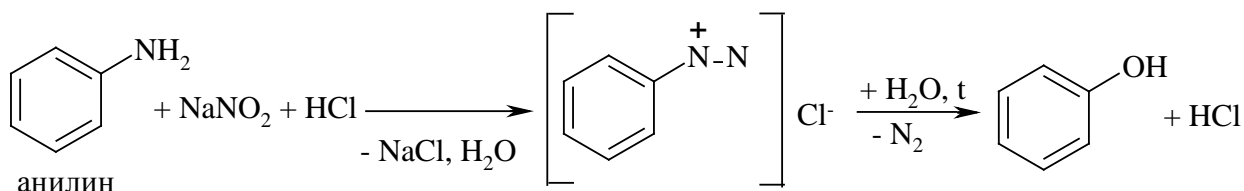
3. Гидролиз хлорбензола:



4. Окислительное декарбоксилирование:



5. Реакция ароматических аминов с азотистой кислотой:

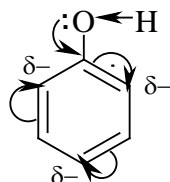


3. Физические свойства фенолов

Фенолы – безцветные кристаллические вещества с невысокой температурой плавления и характерным запахом. Они плохо растворимы в воде, но хорошо растворимы в органических растворителях. Практически все фенолы при хранении на воздухе постепенно темнеют в результате окисления. Фенолы очень токсичны, при контакте вызывают ожоги.

4. Химические свойства

Фенолы более сильные кислоты, чем спирты. Это объясняется тем, что свободная электронная пара атома кислорода в феноле оттянута к ядру (+M-эффект):



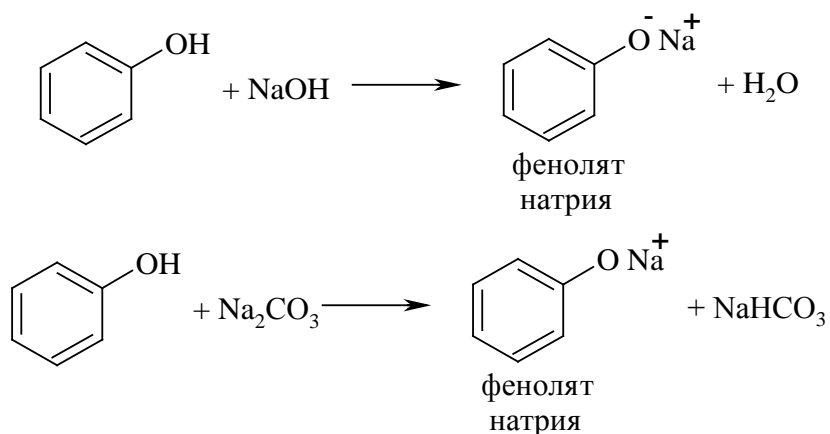
Положительный мезомерный эффект в фенолах значительно сильнее противоположно направленного индукционного эффекта. Вследствие сопряжения связь С–О у фенолов становится короче и прочнее в сравнении со спиртами, так как она носит частично двойной характер. В тоже время связь О–Н ослабляется и становится более полярной.

Поведение бензольного ядра под влиянием гидроксильной группы также меняется. Вследствие эффекта сопряжения бензольное ядро обогащается электронной плотностью и становится более активным в реакциях электрофильного замещения. При этом характер перемещения таков, избыток отрицательного заряда концентрируется в *ortho*- и *para*-положениях к гидроксилу. Поэтому реакции электрофильного замещения идут преимущественно по этим положениям.

Для фенолов характерно проявление свойств двух видов: по фенольному гидроксилу и ароматическому ядру.

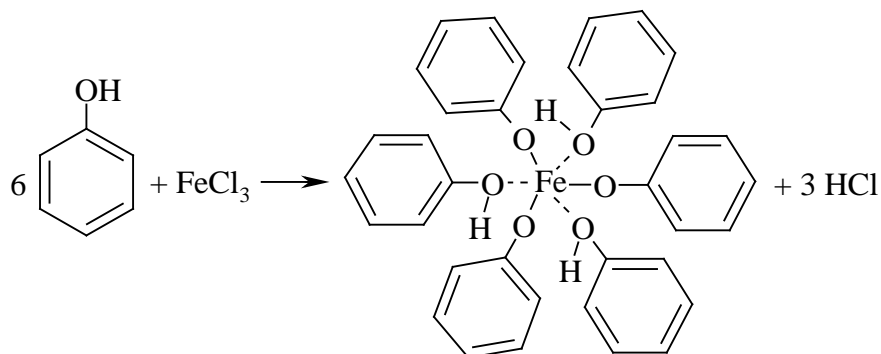
Реакции фенольного гидроксила. Для фенольной группы характерны те же реакции, что и для гидроксила спиртов.

1. *Кислотные свойства* в фенолах выражены ярче, чем в алифатических. Поэтому фенолы легко вступают в реакцию взаимодействия со щелочами и солями с образованием фенолятов:

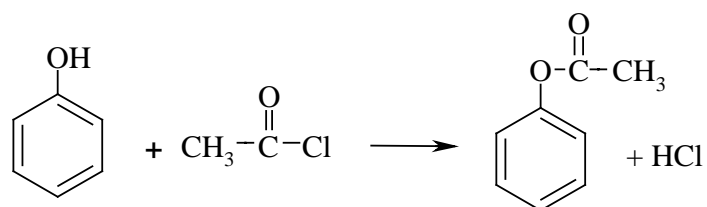


Электронодонорные заместители на кислотные свойства фенолов влияют мало, электроноакцепторные увеличивают их. Оттягивая электронную плотность на себя. Они способствуют усилению +M между гидроксилом и ядром и повышению поляризации связи O–H.

С растворами хлорида железа (III) фенол дает фиалетовое окрашивание (качественная реакция):



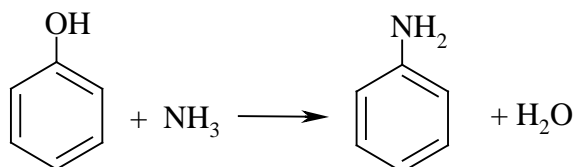
2. *Нуклеофильные свойства:*



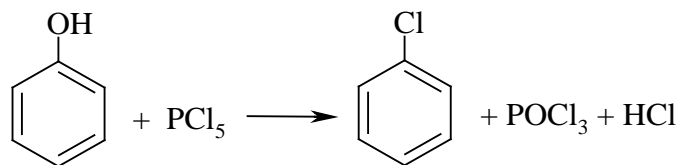
Реакции фенолов по ароматическому ядру.

1. Реакции нуклеофильного замещения:

– аминирование



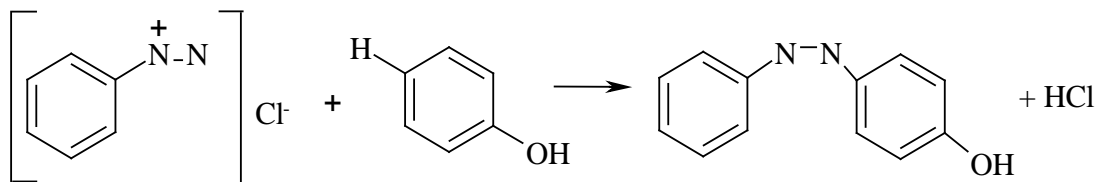
– галогенирование



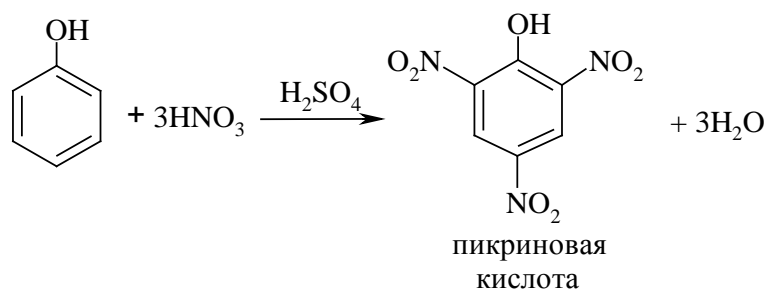
Реакции по С–О-связи идут плохо, так как в молекуле фенола наблюдается π - p -сопряжение.

2. Реакции электрофильного замещения:

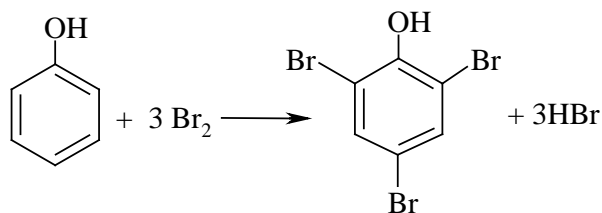
– азосочетание



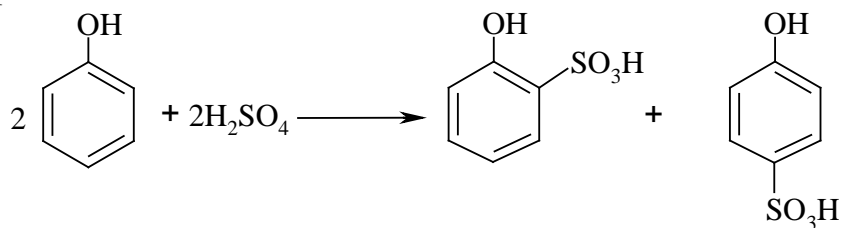
– нитрование



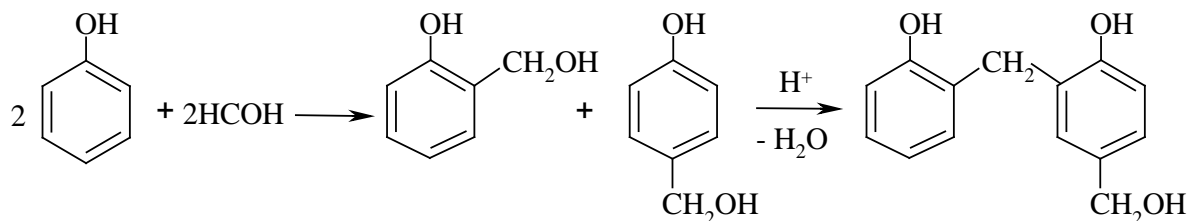
– бромирование



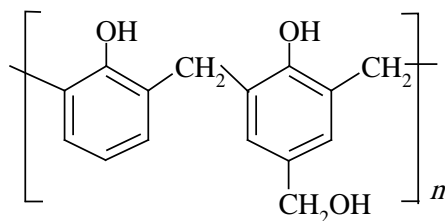
– сульфирование



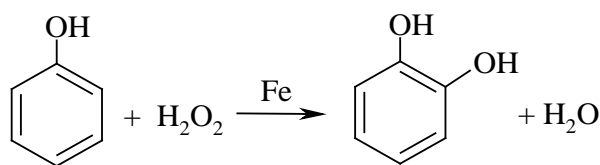
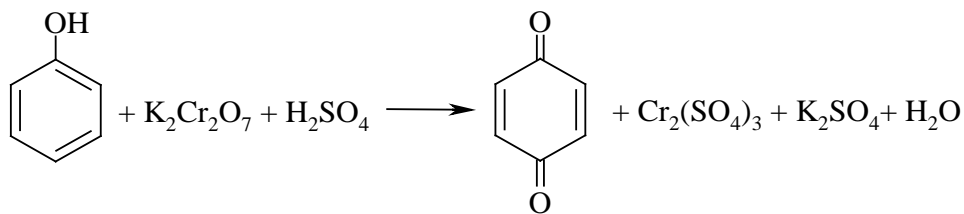
– взаимодействие с альдегидами



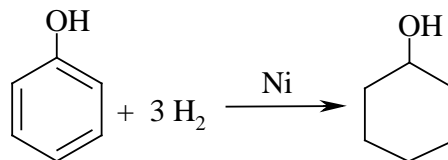
При дальнейшем действии формальдегида цепи растут, и в результате реакции поликонденсации образуется фенолформальдегидная смола:



3. Реакции окисления:



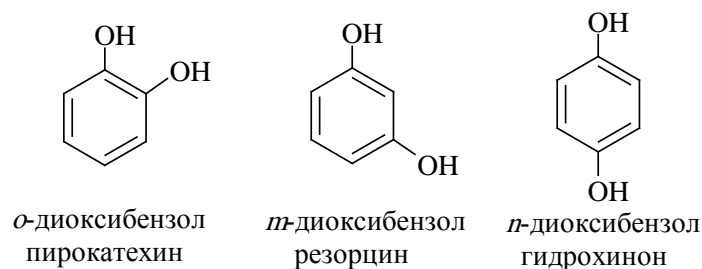
4. Реакция восстановления:



5. Многоатомные фенолы

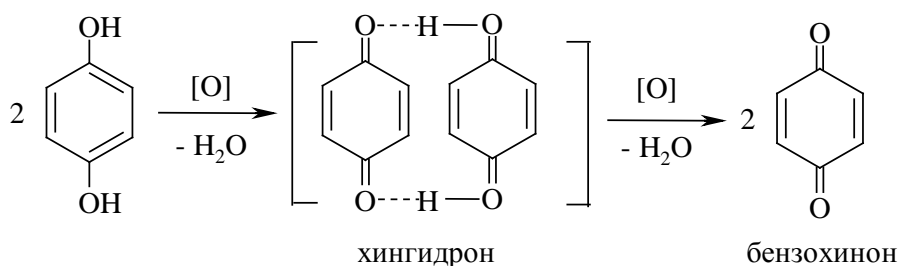
Синтезируют многоатомные фенолы способами, аналогичными получению одноатомных фенолов.

Простейшие *двухатомные* фенолы называются *диоксibenзолами*:



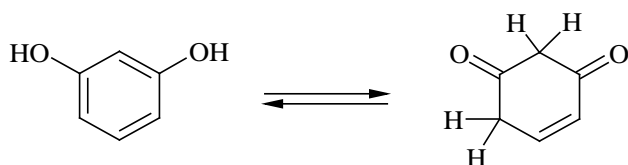
Двухатомные фенолы дают все характерные для фенолов реакции, причем в этих реакциях могут участвовать как одна, так и обе гидроксильные группы. Кислотные свойства их повышены по сравнению с фенолами. Как и фенол, многоатомные фенолы дают характерное окрашивание с хлоридом железа (III): двухатомные – зеленое, трехатомные – красное.

С увеличением числа гидроксильных групп молекула становится все менее устойчивой к действию окислителей. Так, гидрохинон и пирокатехин при действии окислителей легко превращаются в бензохиноны:

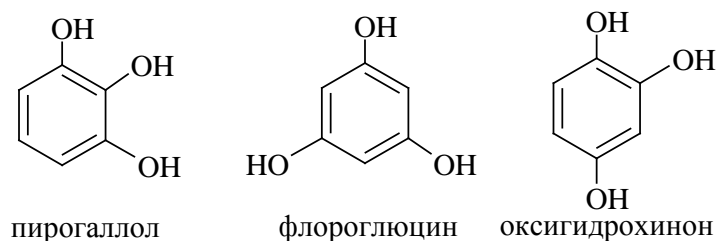


Резорцин не может образовывать хинон. Так как он более устойчив к действию окислителей.

Известно, что одноатомные фенолы существуют только в енольной форме. Присутствие двух и более гидроксильных групп увеличивает возможность возникновения таутомерной кетонной формы:



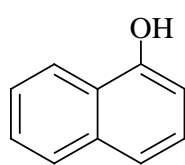
Из *трехатомных* фенолов широко известны пирогаллол (1,2,3-триоксибензол), флороглюцин (1,3,5-триоксибензол).



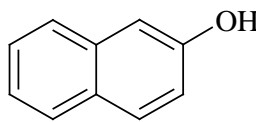
Пирогаллол настолько легко окисляется, что его щелочные растворы применяются в газовом анализе для поглощения кислорода.

6. Фенолы нафталинового ряда

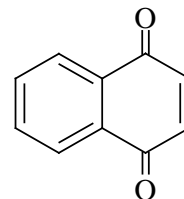
Фенолы нафталинового ряда называются *нафтолами*. Различают β -нафтол и α -нафтол в зависимости от положения OH-групп в кольце::



α -нафтол



β -нафтол



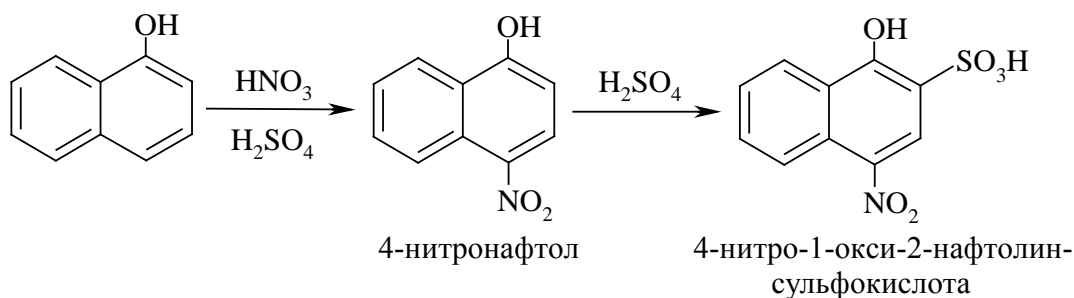
n-нафтохинон

Ядро *n*-нафтохинона является основой витаминов группы К.

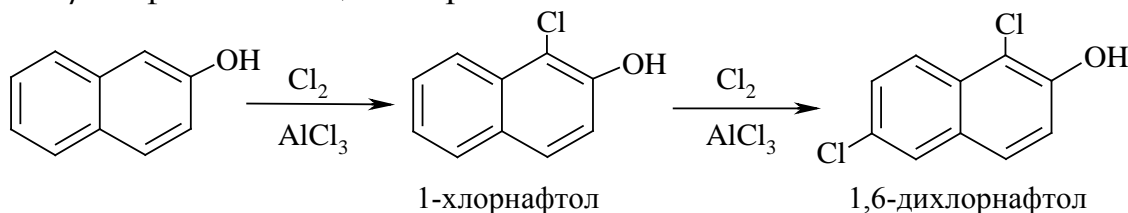
α -Нафтол и β -нафтол – кристаллические вещества. β -Нафтол имеет более высокую температуру плавления, чем α -нафтол. Оба нафтола трудно растворимы в воде. Они дают окраску с FeCl_3 , а также растворяются в растворах гидроксида натрия и калия.

β -Нафтолы *получают* щелочным плавлением нафталин-2-сульфокислоты при 300–315 °С (выход 70–82 %), окислением 1-изопропил-2-нафтил-амин-а кислородом или воздухом при 110 °С с последующим гидролизом, а также гидролизом 2-хлорнафталина водой (CuO , SiO_2 , 270–290 °С).

Химические свойства нафтолов. Основной тип реакций, характерный для нафтолов, *реакции замещения*, которые идут в соответствии с ранее рассмотренными правилами ориентации. Нитрование, сульфирование, хлорирование идут в *n*-положение по отношению к OH-группе в том же кольце, в котором находится OH-группа. Следующий заместитель занимает *o*-положение.



У β -нафтола замещение протекает в α -положение:



С хлоридом железа (III) в спирто-водном растворе α -нафтол дает фиолетовое окрашивание, β -нафтол – желтое.

7. Применение фенолов

Фенол используется для синтеза красителей, пикриновой и салициловой кислот и других лекарственных веществ, а также для производства ис-

кусственных смол – фенолформальдегидных смол. Применение фенола в медицине и ветеринарии из-за его токсичности в настоящее время ограничено, он применяется только наружно. Большое значение имеет *n*-фенетидин, который при ацетилировании преобразуется в общеизвестное жаропонижающее средство – фенацетин. Легко окисляющийся *n*-аминофенол используется в фотографии. Тимол, или метилизопропилфенол – кристаллическое вещество с приятным запахом, применяется в медицине. Важным является получение эфиров нафтолов. Эфиры нафтола имеют приятный запах. Например, метиловый эфир β -нафтола используются в парфюмерии. На основе нафтолов синтезируют красители для тканей. β -Фенилэтиловый спирт $C_6H_5-CH_2-CH_2-OH$ является основным компонентом природного розового масла и широко используется в парфюмерии.

Вопросы и упражнения

1. Изобразите и назовите все возможные изомеры ароматических соединений состава: а) C_7H_8O ; б) $C_8H_{10}O$; в) $C_6H_6O_2$; г) $C_6H_6O_3$.
2. Получите всеми возможными способами фенол, *n*-крезол, *n*-нитрофенол, *m*-бромфенол.
3. Получите пикриновую кислоту из карбида кальция.
4. С точки зрения молекулярно-орбитальной теории образования химической связи изобразите строение фенола, *n*-метилфенола, *n*-нитрофенола, *m*-нитрофенола. Распределите электронную плотность в молекулах.
5. Распределите в ряд возрастания кислотности следующие соединения: метанол, вода, бензиловый спирт, фенол, *n*-нитрофенол, 2,4-динитрофенол, пикриновая кислота.
6. Предложите химические способы разделения смеси анилина, фенола, бензола.
7. С помощью каких химических реакций можно распознать растворы: а) этанола, фенола, глицерина, анилина; б) этиленгликоля, бензинового спирта, фенола?
8. С помощью каких реакций можно осуществить следующие превращения:
 - а) анилин \rightarrow фенол
 - б) нафталин $\rightarrow \beta$ -нафтол \rightarrow нафтолоранж
 - в) бензол \rightarrow фенолформальдегидная смола
 - г) бензол \rightarrow 1,3-диоксибензол
 - д) бензол \rightarrow кумол \rightarrow фенол \rightarrow 2,4,6-трибромфенол?
9. Из каких указанных соединений легче всего образуется фенол и его производные при гидролизе: хлорбензола, *n*-хлорнитробензола, *n*-метилхлорбензола, 2,4-динитрохлорбензола, 2,4,6-тринитрохлорбензола?
10. Объясните, почему раствор фенола натрия мутнеет, если через него пропустить углекислый газ или прилить раствор соляной кислоты?

Проверь себя

1. Сколько изомеров класса спиртов имеет соединение следующего элементного состава: $C_8H_{10}O$?

- а) одиннадцать, б) тринадцать,
в) пятнадцать, г) семнадцать.

2. Какое соединение образуется при взаимодействии толуола с хлором под действием света и последующей обработкой водным раствором гидроксида натрия?

- а) *o*-крезол, б) *m*-крезол,
в) *n*-крезол, г) бензиловый спирт.

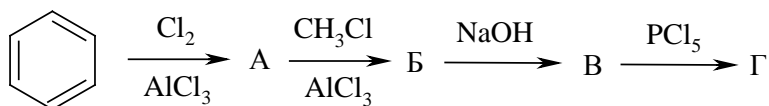
3. При обработке какого соединения раствором FeCl_3 появляется красное окрашивание?

- а) фенола, б) резорцина,
в) пирогаллола, г) бензилового спирта.

4. Распределите соединения в ряд возрастания основности: этанол, вода, фенол, *n*-нитрофенол, *m*-нитрофенол, *n*-метилфенол.

- а) этанол, вода, *n*-метилфенол, фенол, *m*-нитрофенол, *n*-нитрофенол,
б) *n*-нитрофенол, *m*-нитрофенол, фенол, *n*-метилфенол вода, этанол,
в) *n*-нитрофенол, *m*-нитрофенол, *n*-метилфенол, фенол, вода, этанол,
г) *m*-нитрофенол, *n*-нитрофенол, фенол, *n*-метилфенол вода, этанол.

5. Какое соединение преимущественно образуется в результате следующего ряда превращений:



- а) *o*-крезол, б) *n*-крезол,
в) *o*-хлортолуол, г) *n*-хлортолуол.

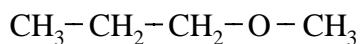
Тема 7. Простые эфиры

1. Классификация, номенклатура и изомерия простых эфиров.
2. Методы получения простых эфиров.
3. Свойства простых эфиров.
4. Простые эфиры фенолов.
5. Циклические эфиры. Этиленоксид.
6. Применение простых эфиров.

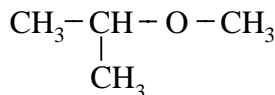
1. Классификация, номенклатура и изомерия простых эфиров

Простые эфиры – это производные спиртов или фенолов, в молекуле которых атом водорода гидроксильной группы замещен на какой-либо радикал.

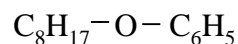
Номенклатура. В систематической номенклатуре простые эфиры называют, прибавляя к названию старшего углеводородного радикала в качестве префикса название алкоксигруппы (R–O) или для эфиров фенолов – арилоксигруппы (Ar–O):



1-метоксипропан

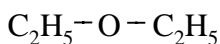


2-метоксипропан

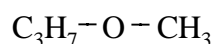


феноксиктан

Простые эфиры называют также, используя название радикалов и слово эфир:



диэтиловый эфир



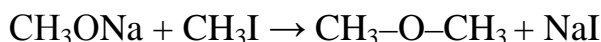
метилпропиловый
эфир

Изомерия. Среди структурных изомеров в ряду простых эфиров встречаются соединения, отличающиеся строением цепи (ди-*n*-пропиловый и ди-изопропиловый эфиры) и размером радикалов (метамеры: диэтиловый и метилпропиловый эфиры). Простые эфиры также могут быть изомерны спиртам: диэтиловый эфир и *n*-бутиловый спирт.

2. Методы получения простых эфиров

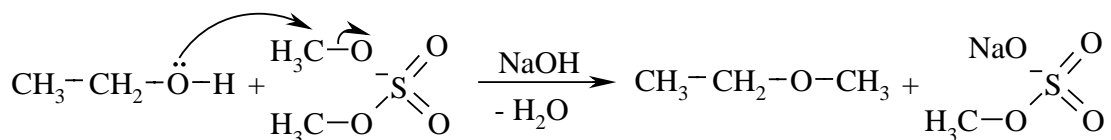
Получают простые эфиры из спиртов и алкоголятов:

1. Действие алкоголятов на алкилгалогениды (*синтез Вильямсона*):

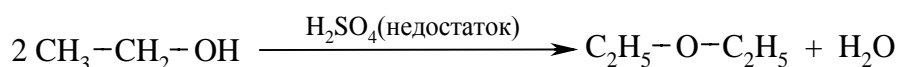


Реакция дает хорошие выходы с первичными галогеналканами и при использовании алкоголятов в растворах соответствующих спиртов.

Не менее сильными алкилирующими средствами являются сложные эфиры минеральных кислот:



2. Действие серной кислоты на спирты:



При этом в одной молекуле спирта разрывается связь O–H, а в другой – связь C–O. Реакцию можно рассматривать как нуклеофильное замещение группы HO[–] (в одной молекуле спирта) на группу RO[–] (от другой молекулы).

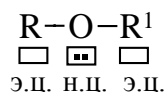
Данную реакцию можно использовать только для синтеза симметричных эфиров, в противном случае получается смесь различных эфиров.

3. Свойства простых эфиров

Физические свойства. Простые эфиры имеют значительно более низкие температуры кипения и плавления, чем изомерные им спирты. Эфиры практически не смешиваются с водой. Это объясняется тем, что простые эфиры не образуют водородных связей, так как в их молекулах отсутствуют полярные связи О–Н.

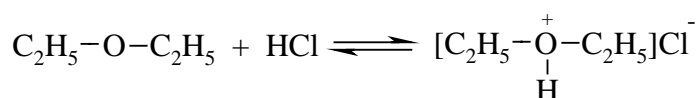
При работе с простыми эфирами требуется соблюдать осторожность, так как они легко воспламеняются и образуют взрывоопасные смеси с воздухом.

Химические свойства. Простые эфиры в сравнении со спиртами достаточно инертные соединения. Они хорошо растворяют многие органические вещества и поэтому часто используются как растворители. Химические превращения простых эфиров связаны, главным образом, с полярностью связи С–О и присутствием кислорода с неподеленной парой электронов:

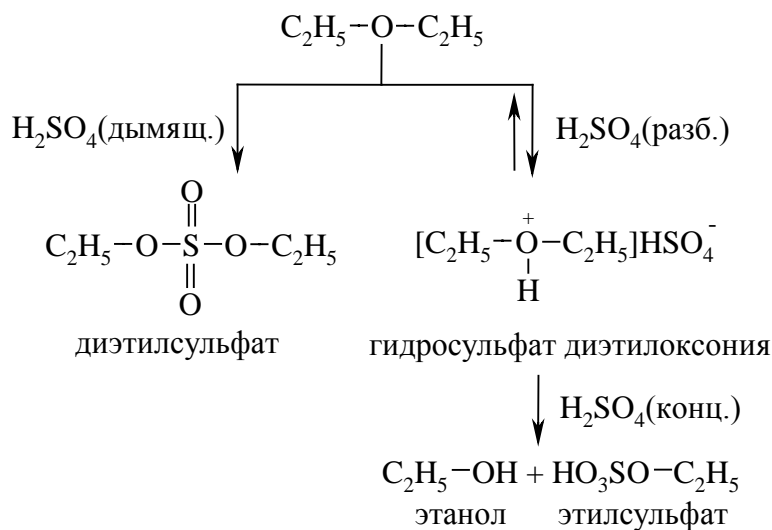


1. Нуклеофильные свойства кислорода $\text{O}^{\delta-}$ (основание Бренстеда) – реакции с электрофилами:

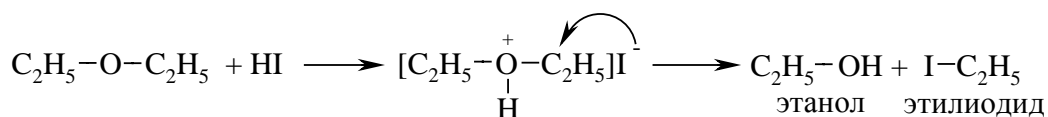
– образование солей оксония



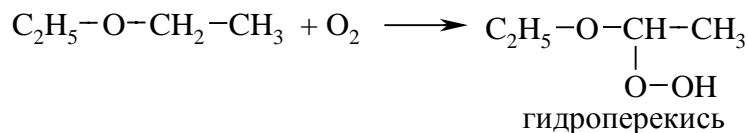
– взаимодействие с серной кислотой



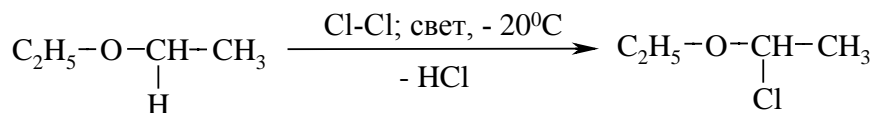
– расщепление



2. Окисление:

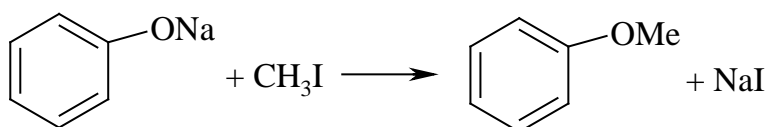


3. Замещение α -водорода по радикальному механизму:

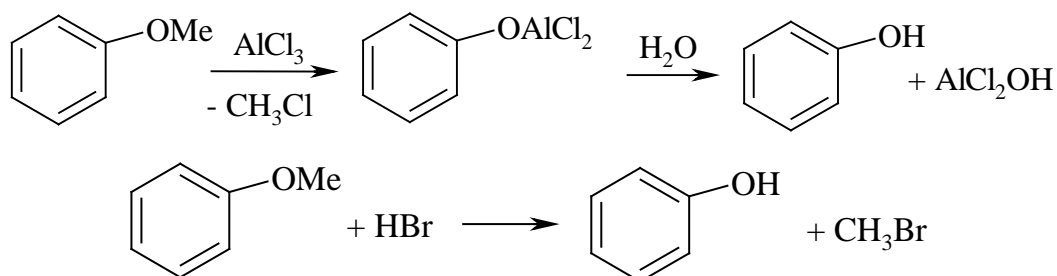


4. Простые эфиры фенолов

Простые эфиры фенолов могут быть получены обычной реакцией алкилирования фенолята йодистым алкилом:

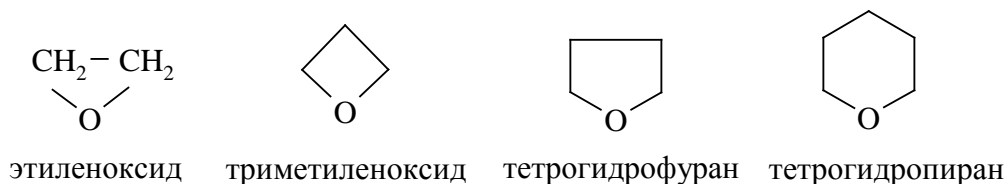


Простые эфиры фенолов, как и простые эфиры спиртов, мало реакционноспособные соединения, но разрыв связи C–O в них происходит легче. Отщепление алкильной группы можно осуществить действием AlCl_3 или концентрированной HBr или HI , расщепление происходит всегда с образованием фенола и алкилгалогенида:

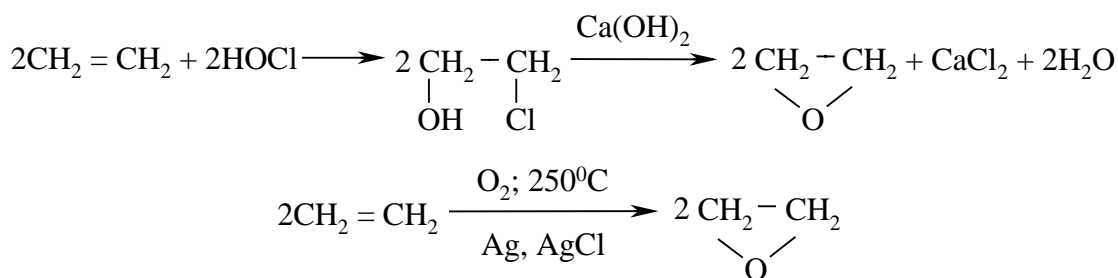


5. Циклические эфиры. Этиленоксид

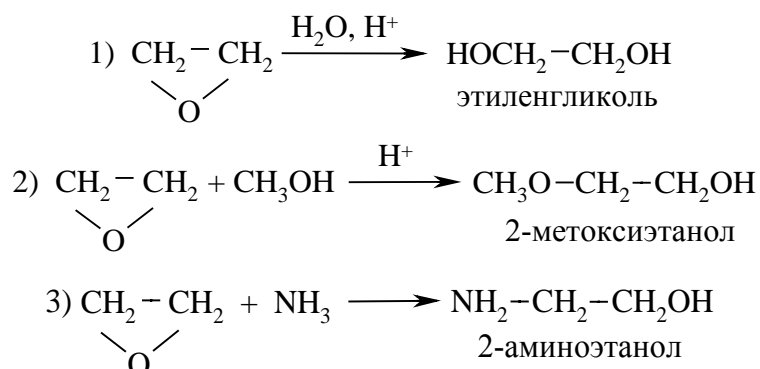
Циклические простые эфиры (кроме этиленоксида) напоминают обычные простые эфиры:



Этиленоксид представляет собой внутренний эфир этиленгликоля. Получают его двумя способами:

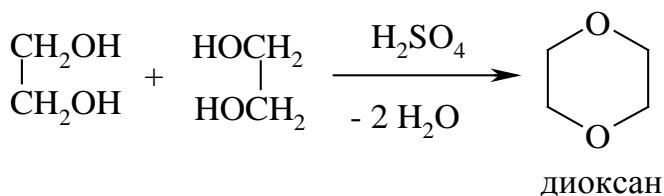


В отличие от ациклических простых эфиров этиленоксид очень реакционноспособен. Это объясняется большой реакционной способностью цикла. Атака как нуклеофильных, так и электрофильных агентов приводит к разрыву связи С–О:



Другие циклические эфиры с ненапряженными циклами обладают очень малой реакционной способностью.

К важнейшим простым эфирам относится и *диоксан*, который получают из этиленгликоля.



Диоксан – хороший растворитель, смешивается как с водой, так и с углеводородами. За эти качества его называли «органической водой». Достаточно токсичен. Значительно более опасны галогенсодержащие дибензопроизводные диоксана.

6. Применение простых эфиров

Применение простых эфиров определяется в основном тем, что они очень хорошо растворяют многие жиры, смолы и лаки. Наиболее широко используют *диэтиловый эфир* $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$. Помимо применения в качестве растворителя, а также в роли реакционной среды при проведении различных органических синтезов его используют и для экстрагирования (извлечения) некоторых органических веществ, например, спиртов, из водных растворов, поскольку сам эфир очень плохо растворим в воде. В медицине диэтиловый эфир применяют для наркоза.

Диизопропиловый эфир $(\text{CH}_3)_2\text{CHON}(\text{CH}_3)_2$ используют как растворитель и как добавку к моторному топливу для повышения октанового числа.

Анизол $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$ и *фенетол* $\text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ используется в качестве промежуточных продуктов при получении красителей, лекарств и душистых веществ.

Дифениловый эфир (дифенилоксид) $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}$ из-за высокой температуры кипения ($259,3^\circ\text{C}$) и химической устойчивости применяют как теплоноситель. Чтобы при остывании до комнатной температуры он не переходил в твердое состояние, в него добавляют дифенил $(\text{C}_6\text{H}_5)_2$. Такая смесь, называемая в технике *даутермом*, может работать как теплоноситель в широком диапазоне температур.

Диоксан по химическим свойствам близок обычным простым эфирам, но в отличие от них неограниченно смешивается с водой и большинством органических растворителей. Растворяет жиры, воски, масла, эфиры, целлюлозы. Его широко применяют и как реакционную среду при проведении различных органических синтезов.

Вопросы и упражнения

1. Напишите и назовите все изомеры соединения следующего элементного состава: $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$, $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$, $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$.

2. Рассмотрите механизмы реакций получения простых эфиров:

– межмолекулярная дегидратация спиртов;

– реакция Вильямсона (алкилирование алькоголятов и фенолятов).

3. Напишите пример реакции образования оксониевых солей.

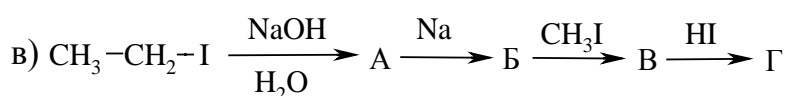
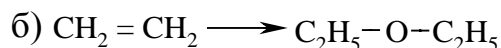
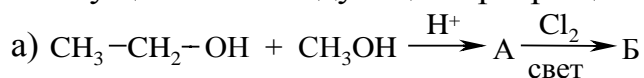
4. Напишите реакции нуклеофильного расщепления йодистоводородной кислотой.

5. Какие продукты образуются в результате реакции окисления диэтилового эфира, тетрагидрофурана, 1,4-диоксана, этиленоксида? Напишите соответствующие реакции.

6. Каков механизм реакций α -галогенирования простых эфиров? Рассмотрите на примере диизопропилэтилового эфира.

7. Каковы особенности химического поведения эпоксидов: реакции с раскрытием цикла, приводящие к образованию различных классов органических соединений.

8. Осуществите следующие превращения:



Проверь себя

1. Сколько изомеров класса простых эфиров имеет соединение следующего элементного состава: $C_6H_{14}O$?

- а) одиннадцать, б) тринадцать,
в) четырнадцать, г) семнадцать.

2. Взаимодействие между какими веществами можно использовать для получения фенилэтилового простого эфира?

- а) $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, б) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ и $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$,
в) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ и $\text{CH}\equiv\text{CH}$, г) $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$ и $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$.

3. Какое соединение легче всего вступает в реакцию солеобразования?

- а) диэтиловый эфир, б) фенилэтиловый эфир,
в) диметиловый эфир, г) фенилизопропиловый эфир.

4. Какие соединения образуются в результате реакции расщепления йодводородом бензилизопропилового эфира?

- а) $\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$ и $\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$, б) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ и $\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$,
в) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$ и $\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{I}$, г) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$ и $\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$.

Тема 8. Карбонильные соединения

1. Классификация, номенклатура и изомерия карбонильных соединений.
2. Методы получения карбонильных соединений.
3. Физические свойства и строение карбонильных соединений.
4. Химические свойства карбонильных соединений.
5. Непредельные альдегиды и кетоны.
6. Ароматические альдегиды и кетоны.
7. Хиноны.
8. Применение карбонильных соединений.

1. Классификация, номенклатура и изомерия карбонильных соединений

Органические соединения, содержащие в составе своей молекулы полярную карбонильную (*оксо-*) группу $C=O$, называются *карбонильными*, или *оксосоединениями*. В зависимости от заместителей, связанных с оксогруппой, эти вещества подразделяют на альдегиды и кетоны. В *альдегидах* с карбо-

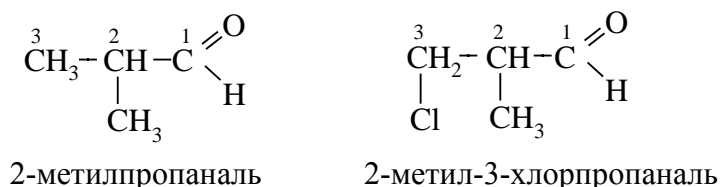
нильной группой связаны углеводородный радикал и атом водорода, в *кетонах* карбонильный углерод связан с двумя углеводородными радикалами.



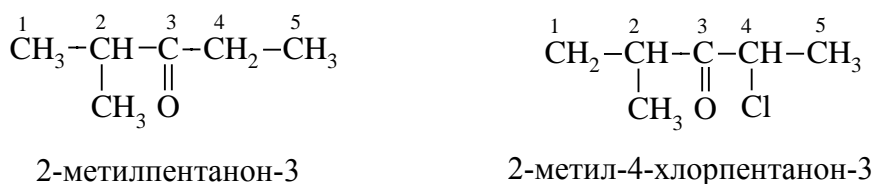
Номенклатура. Общая формула предельных карбонильных соединений $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$. Названия альдегидов по *тривиальной номенклатуре* часто производят от названий соответствующих монокарбоновых кислот (муравьиный альдегид, уксусный альдегид).

По *рациональной номенклатуре* альдегиды с разветвленной углеводородной цепью рассматриваются как производные ацетальдегида (формальдегида).

По *систематической номенклатуре* названия рассматриваемых соединений производятся от соответствующих алканов с добавлением суффикса *-аль*, нумерация главной цепи начинается с атома углерода карбонильной группы.

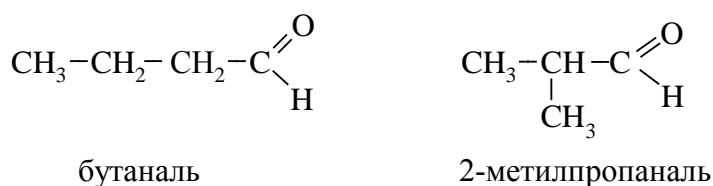


Для названия кетонов часто используют *рациональную номенклатуру*: в названии в алфавитном порядке перечисляют радикалы, связанные с функциональной группой, с добавлением слова *кетон* (метилэтилкетон). По *систематической номенклатуре* к названию соответствующего алкана добавляют суффикс *-он* и цифру, указывающую положение кетогруппы в главной цепи. Цепь нумеруют с конца, к которому ближе расположена карбонильная группа.

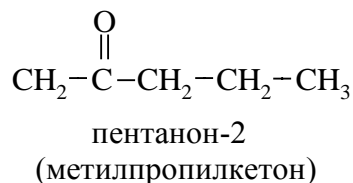
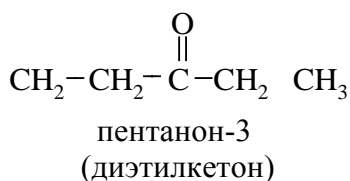


Изомерия. Для альдегидов и кетонов характерны следующие виды структурной изомерии:

– изомерия скелета углеводородной цепи, присоединенной к карбонильной группе:



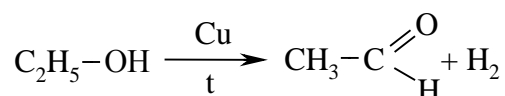
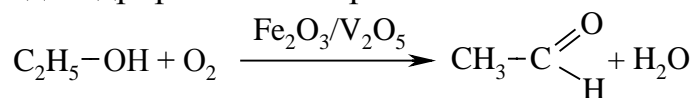
– изомерия положения функциональной группы:



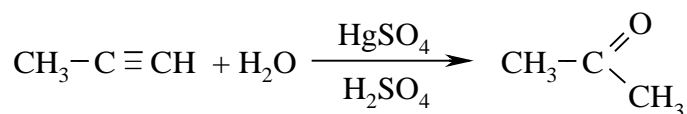
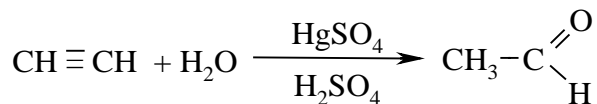
2. Методы получения карбонильных соединений

Для получения карбонильных соединений используют ряд общих методов. Исходными соединениями для синтеза альдегидов и кетонов могут служить непредельные углеводороды, дигалогеноалканы, спирты и карбоновые кислоты.

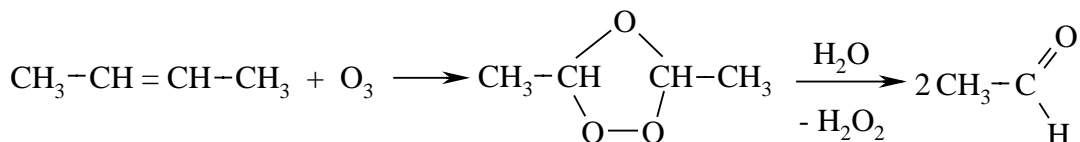
1. Окисление и дегидрирование спиртов:



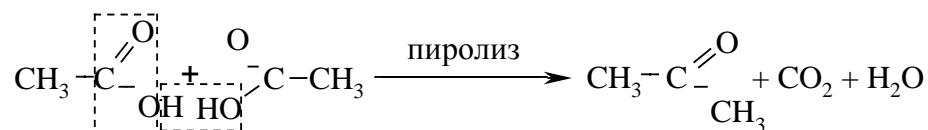
2. Гидратация алкинов, или реакция Кучерова (см. тему «Алкины»):



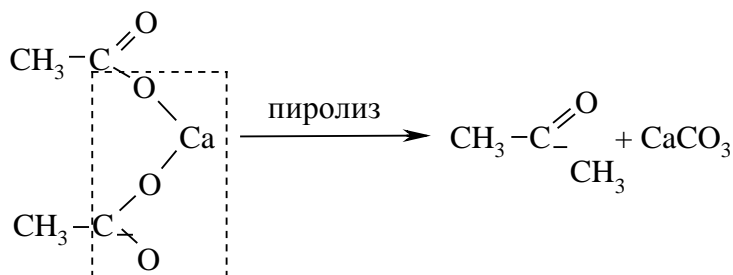
3. Озонирование алкенов, или реакция Гарриеса (см. тему «Алкены»):



4. Пиролиз карбоновых кислот (в качестве катализатора используют (ThO₂, ZnO, CaO, MnO₂):



5. Пиролиз солей карбоновых кислот (пиролиз проводят при 300 °C):

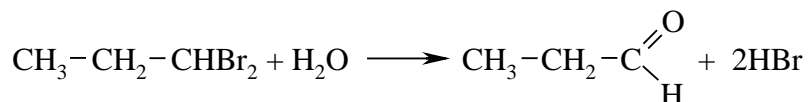


Для получения альдегидов используют соли муравьиной кислоты.

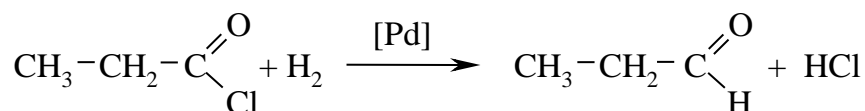
6. Оксосинтез:



7. Гидролиз геминальных дигалогенуглеводородов:



8. Восстановление хлорангидридов:



3. Физические свойства и строение карбонильных соединений

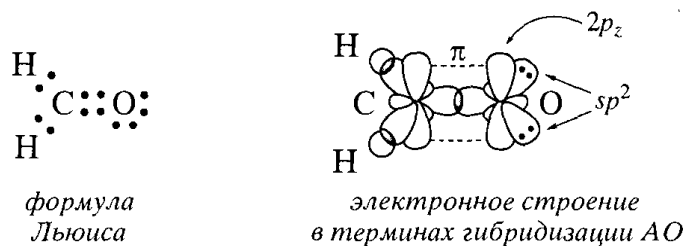
Физические свойства. В обычных условиях формальдегид – газообразное вещество с резким удушливым запахом. Остальные альдегиды и кетоны – сильно пахнущие безцветные жидкости или твердые вещества. Высшие альдегиды обладают цветочным запахом и широко применяются в парфюмерии.

Альдегиды и кетоны имеют более высокие температуры кипения, чем сравнимые с ними по молекулярной массе алкены и другие углеводороды, что обусловлено наличием диполь-дипольных взаимодействий. Однако оксосоединения не способны образовывать межмолекулярные водородные связи, вследствие чего температуры их кипения ниже, чем у соответствующих спиртов и карбоновых кислот. Температуры кипения кетонов несколько выше, чем у изомерных им альдегидов.

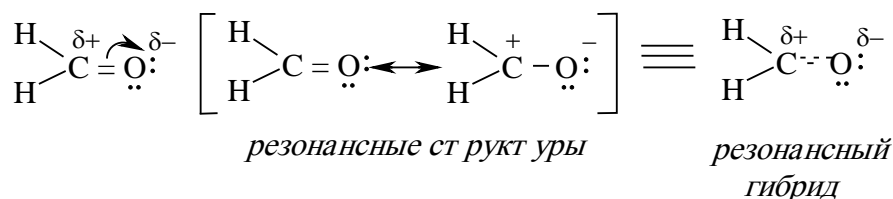
Низшие альдегиды и кетоны хорошо растворимы в воде, но с увеличением числа углеродных атомов растворимость карбонильных соединений резко уменьшается. Плотность растворов оксосоединений ниже 1 мг/мл.

Строение. Молекула простейшего карбонильного соединения – формальдегида имеет плоское строение: длины связей C=O и C–H равны соответственно 1,20 и 1,10 Å; валентный угол H–C–O равен 121,8°, а угол H–C–H – 116,5°.

Электронное строение альдегидов и кетонов показано ниже также на примере формальдегида.



Согласно атомно-орбитальной модели, орбитали обеих неподеленных электронных пар атома кислорода являются sp^2 -гибридными и располагаются в плоскости молекулы. Являясь изoeлектронным аналогом этилена, формальдегид отличается значительной полярностью двойной связи вследствие смещения электронов к более электроотрицательному атому – атому кислорода.

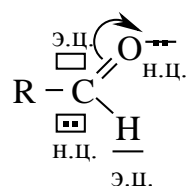


Значения дипольных моментов формальдегида и ацетона равны соответственно 2,27 и 2,85 V.

Электроноакцепторным эффектом кислорода объясняется и заметное снижение уровней энергий занятой и вакантной π -орбиталей в молекуле формальдегида. Низкое расположение (по энергии) вакантного электронного уровня – непосредственная причина особой склонности альдегидов и кетонов к реакциям с нуклеофильными агентами. Среди этих реакций преобладающее значение имеют реакции нуклеофильного присоединения и присоединения-отщепления.

4. Химические свойства карбонильных соединений

Функциональная карбонильная группа содержит 4 реакционных центра, 5-й находится в углеводородном радикале:

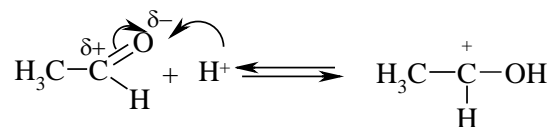


У альдегидов и кетонов сильно выражены электрофильные свойства углерода ($C^{\delta+}$). Остальные свойства проявляются слабее. Кетоны окисляются труднее, чем альдегиды, так как окисление кетонов сопровождается разрывом углеродной цепи. Кетоны, в отличие от альдегидов, не окрашивают бесцветный раствор фуксинсернистой кислоты.

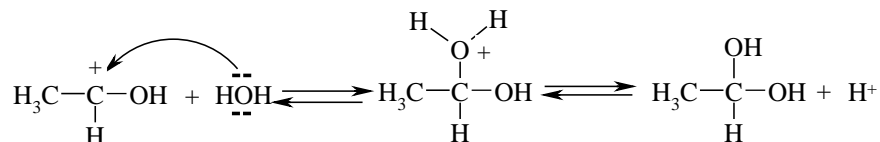
Нуклеофильное присоединение (реакции Ad_N)

Наиболее типичными реакциями альдегидов и кетонов являются реакции нуклеофильного присоединения – реакции Ad_N -типа.

нию:

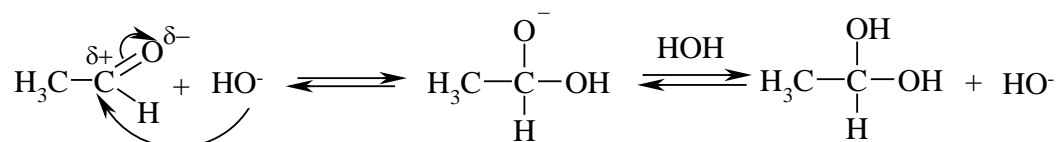


Стадия 2 – образовавшийся катион быстро реагирует с водой с образованием гидрата альдегида:

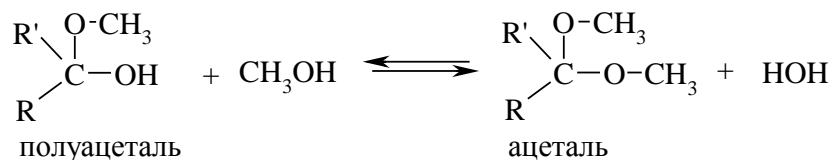
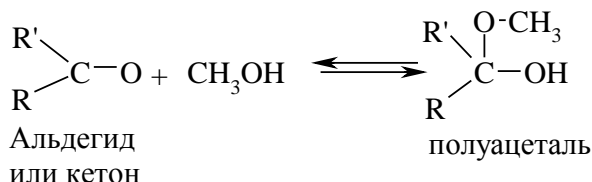


Гидратация ацетальдегида в присутствии основания

Гидроксид-ион значительно более нуклеофилен, чем молекула воды. Поэтому на первой стадии он быстро присоединяется к атому углерода карбонильной группы:



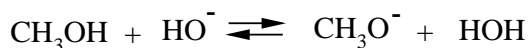
2. Присоединение спиртов. Низшие первичные спирты (CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) реагируют с альдегидами и кетонами в две стадии: образование *полуацетала* – продукта присоединения 1 моль спирта и образование *ацетала* – продукта алкилирования полу-ацетальной гидроксигруппы. В реакции с кетонами образуются соответственно *полукеталь* и *кеталь*.



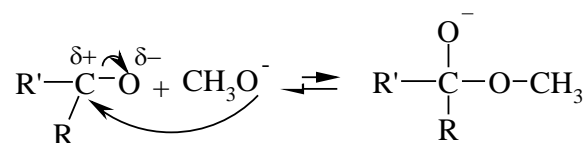
Образование полуацеталей и полукеталей катализируется как кислотами, так и основаниями. По механизму эти реакции аналогичны реакциям гидратации.

Образование полуацетала или полукетала в присутствии основания. Механизм реакции включает следующие стадии.

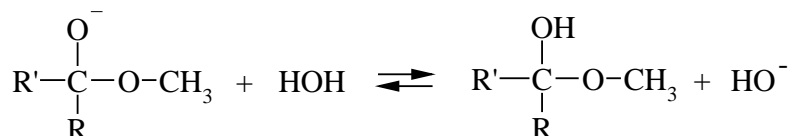
Стадия 1 – образование нуклеофильного реагента – алкоксид-иона:



Стадия 2 – присоединение нуклеофильного реагента по карбонильной группе с образованием алкоксид-иона:

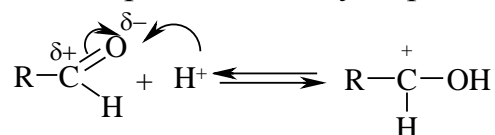


Стадия 3 – присоединение протона к алкоксид-иону:

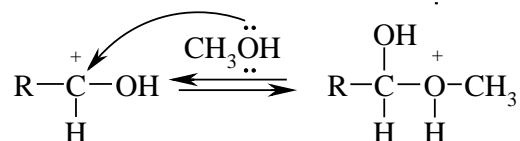


Образование полуацетала в присутствии кислоты. Механизм реакции включает следующие стадии.

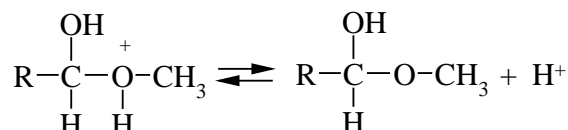
Стадия 1 – протонирование карбонильной группы, что приводит к увеличению электрофильности карбонильного углерода:



Стадия 2 – присоединение молекулы спирта как нуклеофила:



Стадия 3 – депротонирование продукта присоединения:



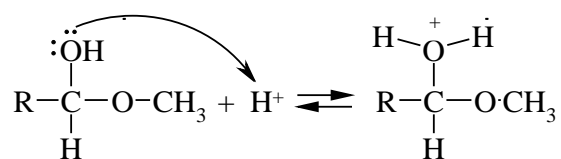
Полуацетали и полукетали – это моноэфиры двухатомных спиртов – гем-диолюв. Они являются неустойчивыми соединениями, легко отщепляют спирт с образованием исходного альдегида или кетона. Положение равновесия при образовании полуацеталеи и полукеталеи весьма чувствительно к их пространственному строению. Группы большого размера как в карбонильном соединении, так и в спирте снижают устойчивость аддукта.

Ацетали и кетали. Ацетали (и кетали) являются диэфирами двухатомных спиртов (гем-диолюв). По своим химическим свойствам они существенно отличаются от полуацеталеи и полукеталеи. Как и простые эфиры, ацетали не окисляются, не реагируют с восстановителями, устойчивы к действию оснований. Поэтому реакции ацетализации применяют для защиты карбонильной группы.

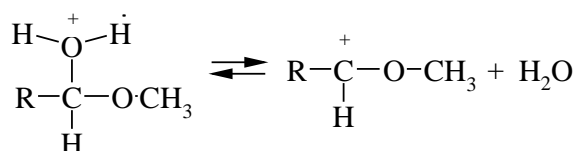
Образование ацеталеи и кеталеи катализируется только кислотами (HCl, *n*-толуолсульфокислота и т. д.). Реакцию следует рассматривать как нуклеофильное замещение гидроксигруппы на алкоксигруппу по механизму

S_N1. Ниже приводится механизм образования ацетала.

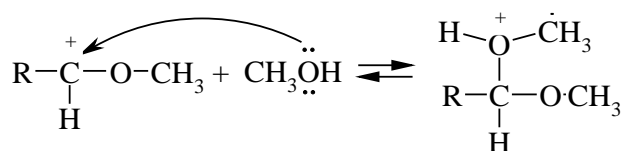
Стадия 1 – протонирование молекулы полуацетала:



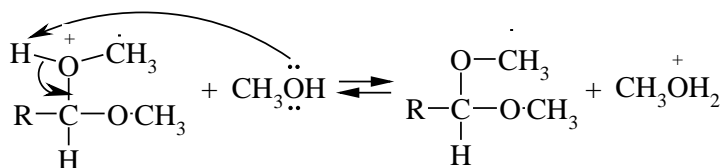
Стадия 2 – диссоциация гидроксониевого иона с отщеплением воды и образованием катиона, стабилизированного резонансом:



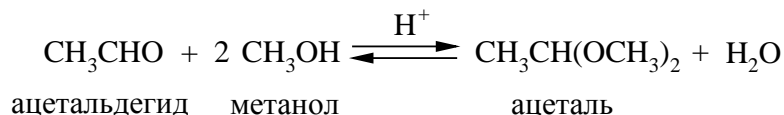
Стадия 3 – присоединение молекулы спирта как нуклеофила к катиону:



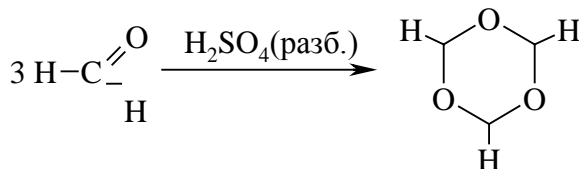
Стадия 4 – депротонирование гидроксониевого иона с получением ацетала:



В случае простых альдегидов, отличающихся высокой реакционной способностью, ацетализации способствует положительный *энтальпийный фактор*, поскольку их реакции протекают с выделением большого количества тепла. Ацетализация простых альдегидов идет с хорошим выходом, поэтому не представляет особого труда при применении двухкратного количества спирта в присутствии минеральной кислоты и хлорида кальция.

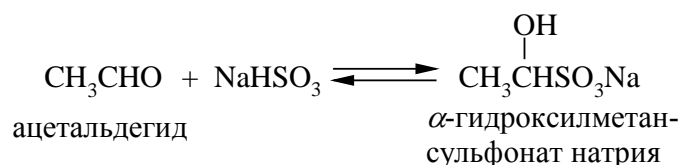


Способность простых альдегидов к ацетализации столь явно выражена, что они самопроизвольно образуют полимерные или циклические структуры, аналогичные ацеталам. Например, формальдегид, будучи в нормальных условиях газообразным веществом, образует твердый полимер – параформальдегид (*параформ*). Необходимый для практического использования формальдегид легко получают при нагревании твердого параформа. Формальдегид также образует циклический тример – *триоксан*, имеющий температуру плавления 64 °С и возгоняющийся без изменения:

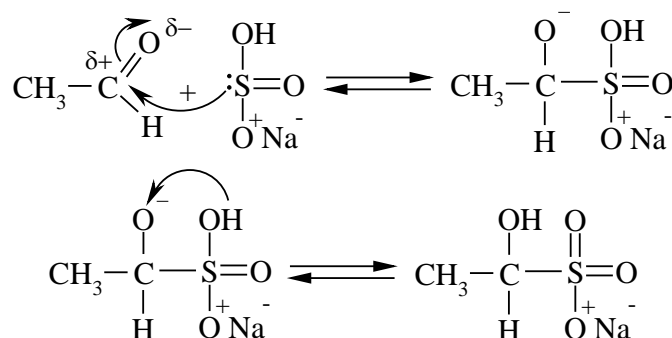


Пример аналогичного строения – *паральдегид* – образуется и из ацетальдегида. Это жидкость (т. кип. 124 °С), из которой при нагревании со следами кислоты гладко получают ацетальдегид. Ацетальдегид способен образовывать и тетрамер – *метальдегид*, который представляет собой твердое вещество. Другие низкомолекулярные альдегиды проявляют себя аналогично ацетальдегиду.

3. Присоединение гидросульфита натрия. Реакция приводит к образованию гидросульфитных производных – α -гидроксикалкансульфонатов.

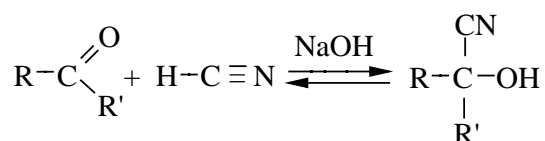


В реакцию вступают большинство альдегидов и метилкетонов, а также пространственно незатрудненные циклические кетоны. Механизм реакции включает две стадии:



Продукты присоединения – гидросульфитные производные – являются солями α -гидроксиалкансульфоновых кислот и не растворяются в органических растворителях. Способность образовывать гидросульфитные производные используют для отделения карбонильных соединений от веществ, с которыми гидросульфит натрия не вступает в реакцию. При обработке разбавленной щелочью или кислотой гидросульфитные производные гидролизуются, при этом регенерируются исходные карбонильные соединения.

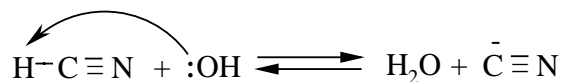
4. Присоединение циановодорода. Циановодород присоединяется к альдегидам и кетонам в присутствии оснований как катализаторов с образованием циангидринов (α -гидроксинитрилов).



Механизм реакции включает следующие стадии:

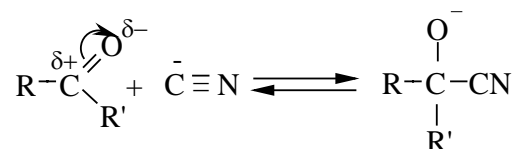
Стадия 1 – основание, применяемое в каталитических количествах,

превращает циановодород в цианид-ион, который и является нуклеофильным реагентом:

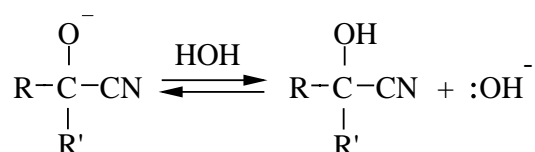


В качестве основания применяют NaOH, H₂O; K₂CO₃, KCN, третичные амины.

Стадия 2 – медленное присоединение цианид-иона к карбонильной группе с образованием алкоксид-иона:



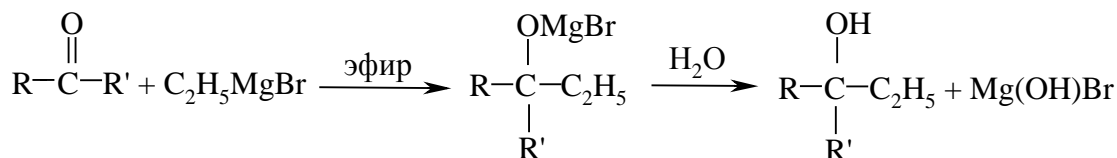
Стадия 3 – быстрое протонирование алкоксид-иона:



Реакция обратима на всех стадиях. Выход циангидрина обусловлен пространственным строением карбонильного соединения и составляет 80–100 %.

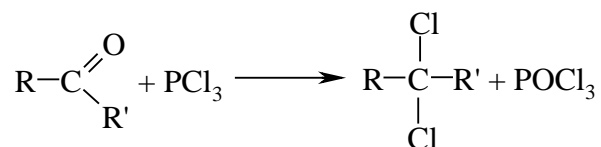
Вследствие высокой токсичности препаративное получение циангидринов проводят с применением цианидов натрия или калия и с добавлением минеральных кислот (HCl, H₂SO₄).

5. Присоединение реагентов Гриньяра и литийорганических соединений. В ходе этой реакции образуются смешанные алкоксиды магния или лития, которые легко гидролизуются до спиртов:



Реакцию применяют для синтеза первичных, вторичных и третичных спиртов.

6. Галогенирование. Альдегиды и кетоны по реакции *Ad_N* реагируют и с галогеннуклеофилами. В качестве реагентов применяют галогениды фосфора и серы, но чаще всего – хлорид фосфора (V).

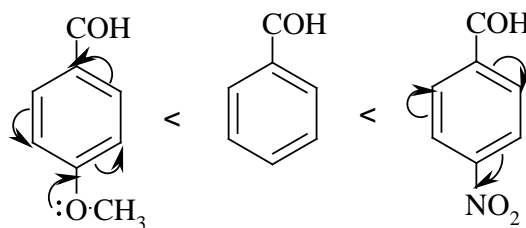
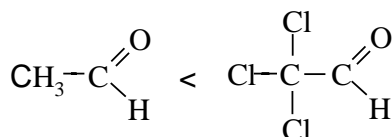
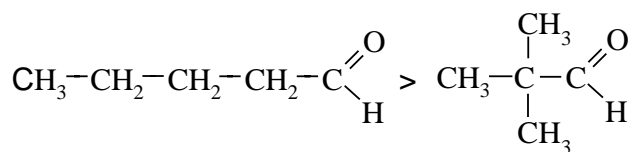
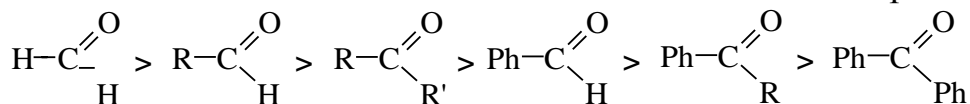


Продуктами реакции являются гем-дигалогенпроизводные.

Относительная реакционная способность альдегидов и кетонов в реакциях нуклеофильного присоединения

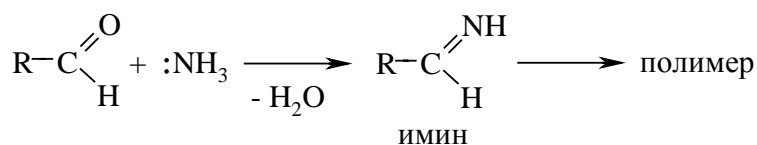
Реакционная способность карбонильных соединений и положение равновесия образования аддукта зависят от электронных влияний заместителей у карбонильной группы и пространственных факторов. Наиболее реакционноспособными являются алифатические альдегиды, а среди них – формальдегид.

Реакционная способность альдегидов и кетонов снижается в рядах:



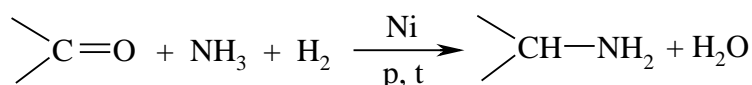
Реакции с аминами

Реакции с аммиаком. Эти реакции приводят к образованию *иминов*. Формально имины можно рассматривать как азотные аналоги карбонильных соединений. Однако имины, как правило, неустойчивы и спонтанно полимеризуются.



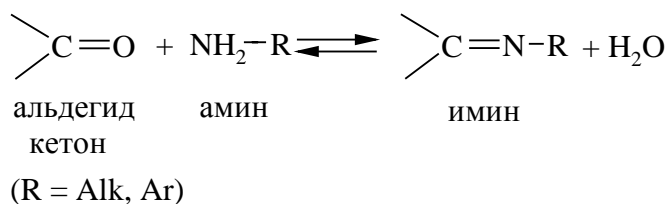
При обработке водой имины легко гидролизуются с регенерацией карбонильного соединения.

При взаимодействии альдегидов с аммиаком в присутствии водорода и катализаторов гидрирования получают амины. Эту реакцию называют реакцией *восстановительного аминирования*:

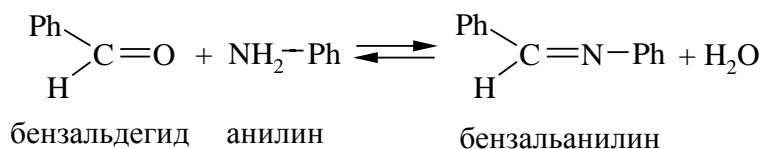


Реакции с первичными аминами. Реакции альдегидов и кетонов с первичными аминами ведут к получению N-замещенных иминов, которые явля-

ются более стабильными соединениями, нежели производные аммиака.



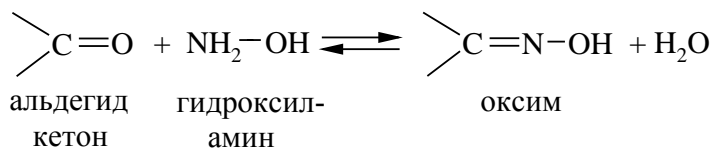
Кетоны реагируют медленнее, чем альдегиды. Для смещения равновесия следует отгонять воду. Соединения, содержащие хотя бы одну арильную группу, отличаются большей устойчивостью; их называют **основаниями Шиффа**. Реакции ароматических аминов с ароматическими альдегидами применяют для *защиты* *аминогруппы*:



Гидролиз замещенных иминов в кислой среде также приводит к регенерации исходных альдегида и амина.

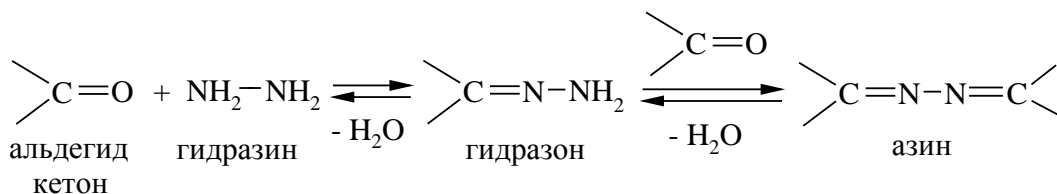
Альдегиды и кетоны гладко реагируют и с другими производными аммиака: гидроксиламином $\text{H}_2\text{N-OH}$, гидразином $\text{H}_2\text{N-NH}_2$, арилгидразинами и т. д. Образующиеся в этих реакциях производные представляют собой устойчивые, твердые, хорошо кристаллизующиеся соединения.

Реакции с гидроксиламином:



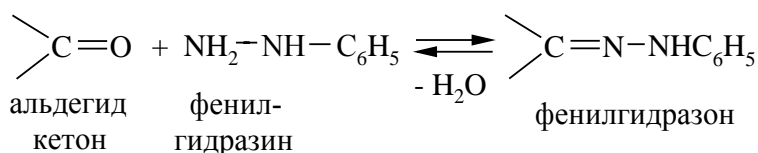
Продуктом взаимодействия альдегида или кетона с гидроксиламином является *оксим*. Скорость образования оксима максимальна при $\text{pH} \sim 4$. Ранее оксимы применяли главным образом для идентификации альдегидов и кетонов. Однако они представляют интерес для органического синтеза. Например, восстановлением оксимов могут быть получены первичные амины.

Реакции с гидразином:

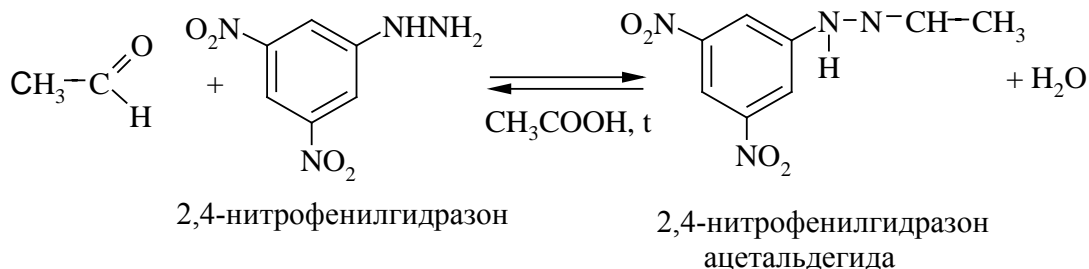


Реакция 1 моль карбонильного соединения с гидразином завершается получением *гидразона*, а 2 моль – получением *азина*. Гидразоны удается выделить при использовании ароматических кетонов. С другими кетонами и альдегидами реакция обычно приводит к азинам.

Реакции с арилгидразинами:

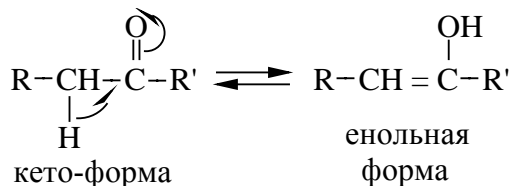


Продукты взаимодействия альдегидов и кетонов с арилгидразинами – **арилгидразоны** – твердые вещества с характерными температурами плавления. Их часто используют для идентификации альдегидов и кетонов. Обычно для этих целей получают 2,4-динитрофенилгидразоны:



Кето-енольная таутомерия

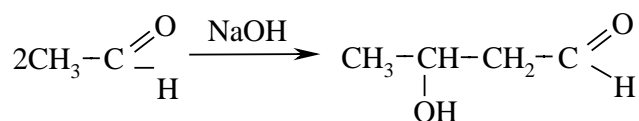
Карбонильная группа альдегидов и кетонов оказывает сильное электроакцепторное влияние на соседние с ней атомы углерода, что обуславливает высокую подвижность атома водорода при α -углеродном атоме и возможность его миграции к атому кислорода карбонильной группы. Образующиеся при этом неопределенные спирты называются *енолами*, а сам процесс – *енолизацией*:



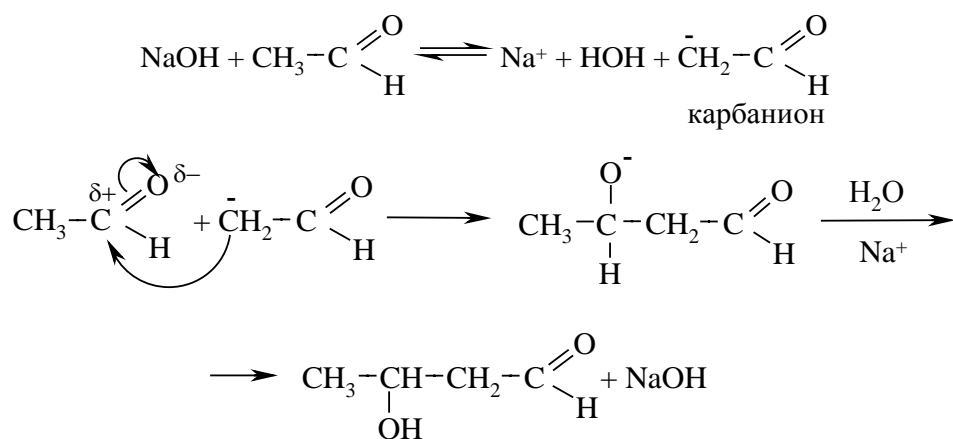
Это явление, заключающееся в самопроизвольной, обратимой изомеризации двух и более форм одного вещества, называется *таутомерией*. Конкретный случай таутомерии, рассмотренный нами, относится к кето-енольной таутомерии. Такие взаимопревращения могут катализироваться как кислотами, так и основаниями. Необходимо отметить, что в данном случае равновесие сильно смещено в сторону кето-формы.

Наличие кето-енольной таутомерии обеспечивает у карбонильных соединений протекание ряда реакций.

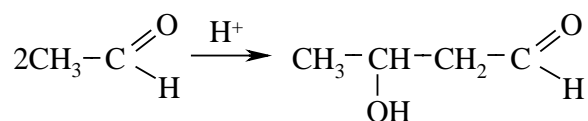
Реакции конденсации. Альдольная конденсация происходит в щелочных или кислых средах с образованием *альдолей*:



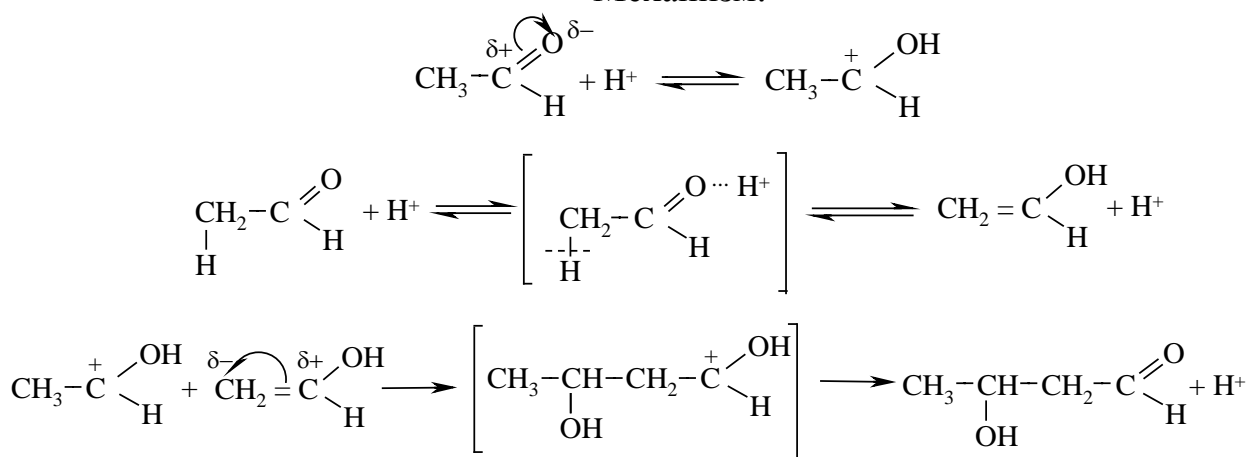
Механизм:



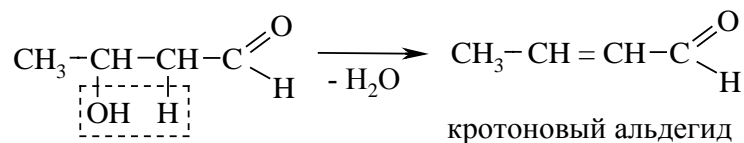
либо



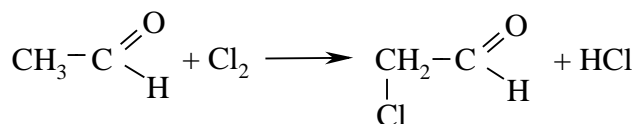
Механизм:



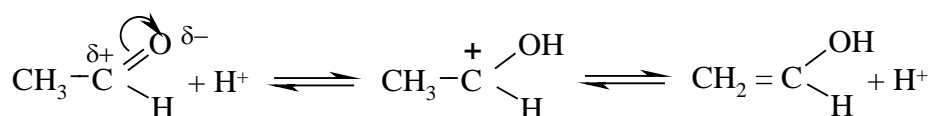
Альдоли – малоустойчивые соединения, легко теряют элементы воды, образуя α,β -непредельный альдегид (*кратоновая конденсация*):

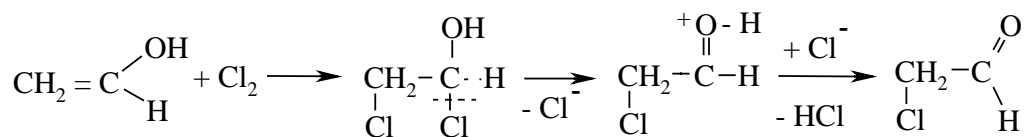


Галогенирование:

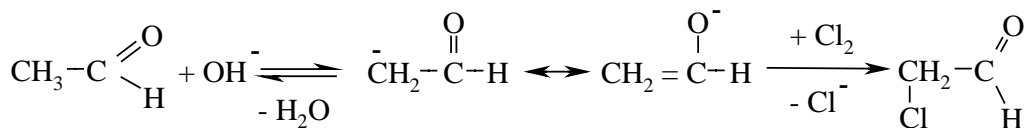


Механизм кислотной катализации:





Механизм основной катализации:



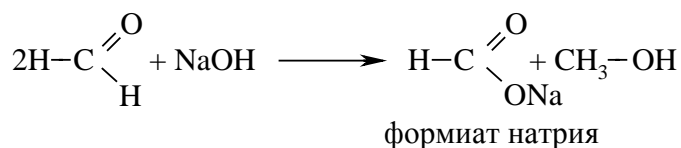
Химические свойства альдегидов и кетонов схожи. Однако между ними имеются существенные различия. Так, в отличие от альдегидов, кетоны не окрашивают бесцветный раствор фуксинсернистой кислоты, в мягких условиях не конденсируются под действием щелочей и дают со спиртами ацетали только в присутствии кислот Льюиса. Из кетонов с гидросульфитом натрия реагируют только те, которые содержат одну метильную группу в непосредственном соседстве с карбонилем или циклические кетоны.

Окисляются кетоны труднее, чем альдегиды, при чем при их окислении происходит разрушение молекулы, труднее для кетонов происходят и реакции конденсации.

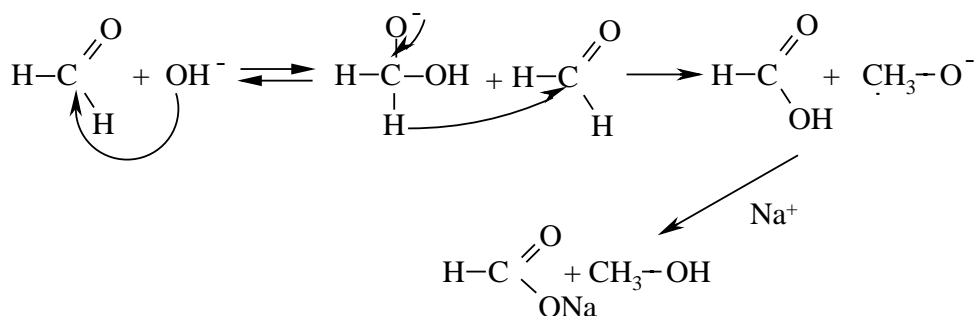
Замещение водорода альдегидной группы

Под влиянием катализаторов происходит гидридный переход:

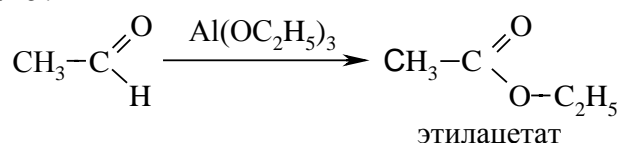
– реакция Канниццаро (в данную реакцию вступают только альдегиды, не имеющие водородного атома у α -углеродного атома альдегида):



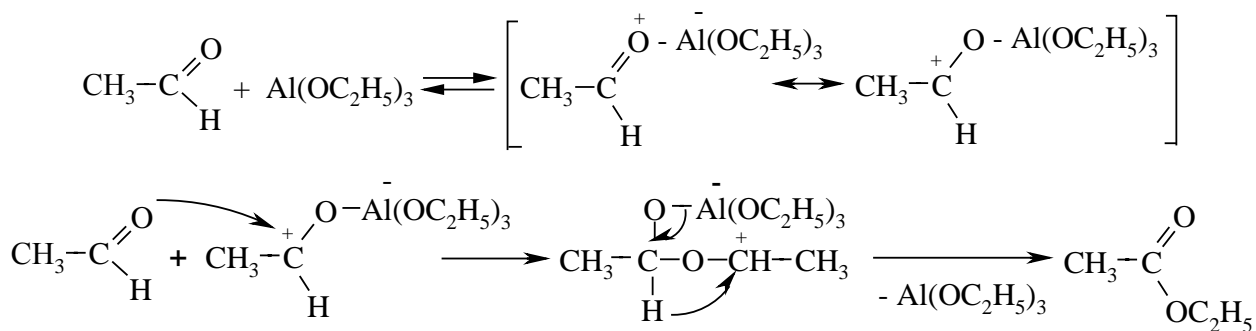
Предполагаемый механизм реакции Канниццаро включает обратимое нуклеофильное присоединение гидроксид-иона к атому углерода карбонильной группы:



– реакция Тищенко:

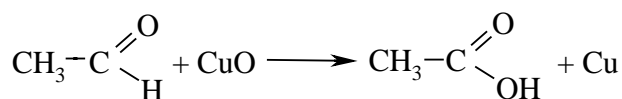
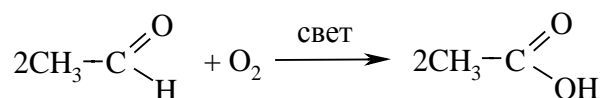


Предполагают, что перенос гидрид-иона осуществляется внутри комплекса двух молекул альдегида с алкогалом алюминия:

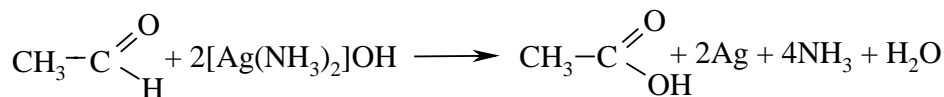


Реакции окисления

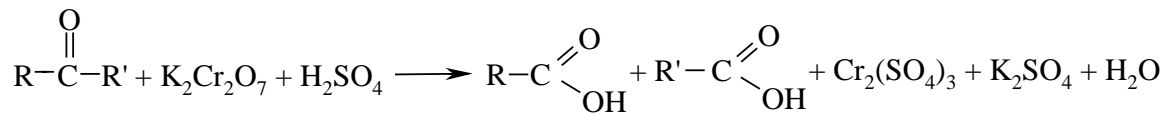
– окисление альдегидов



– реакция серебряного зеркала

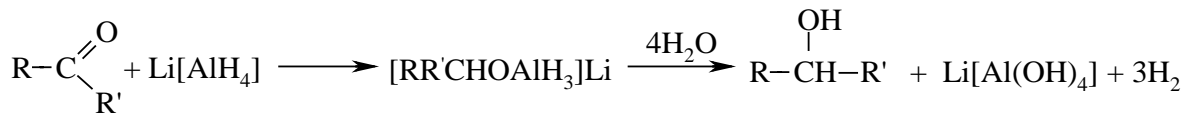
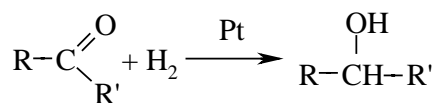


– окисление кетонов

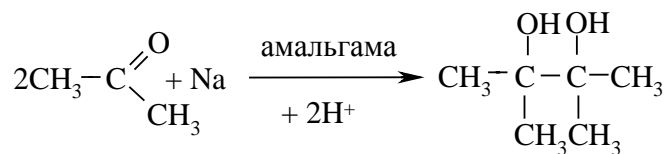
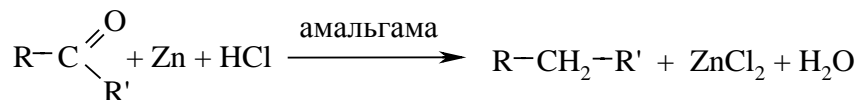


Реакции восстановления

– гидрирование

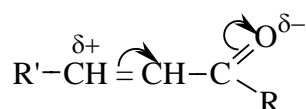


– реакции восстановления металлическими нуклеофилами



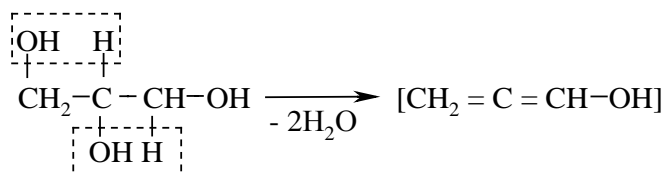
5. Непредельные альдегиды и кетоны

Из соединений этого класса особый интерес представляют α,β -непредельные оксоединения, содержащие систему сопряженных связей:

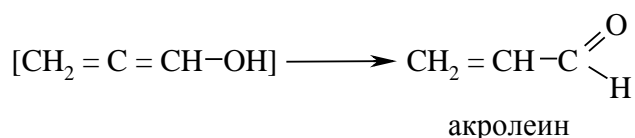


Если связь C=C отделена от карбонильной группы более чем одной простой C–C-связью, то молекула содержит две независимые группировки, мало влияющие друг на друга.

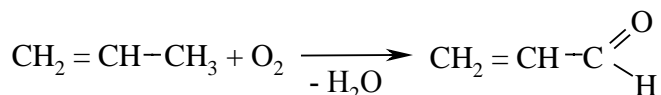
Акролеин (пропеналь) – простейший непредельный альдегид – образуется при отщеплении от глицерина двух молекул воды при помощи водоотнимающих средств:



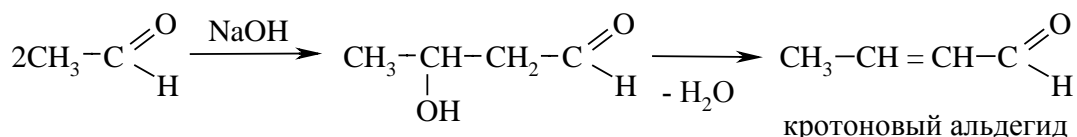
но такой спирт неустойчив и в момент образования он изомеризуется в альдегид:



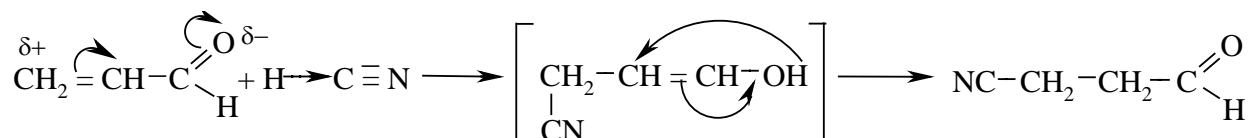
В технике акролеин получают прямым каталитическим окислением пропилена:



Гомологи акролеина получают кротоновой конденсацией:



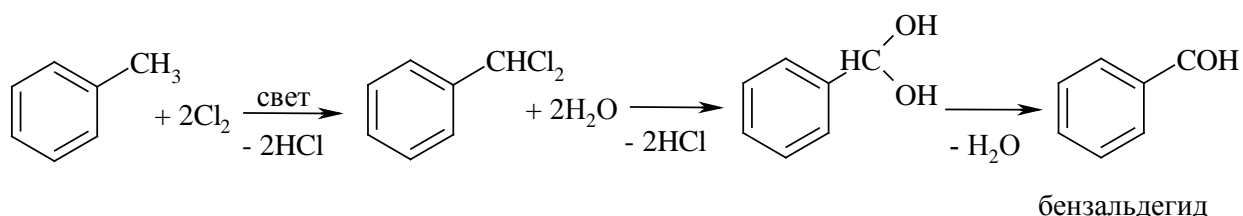
Присоединение к α,β -непредельным соединениям происходит чаще всего в положении 1,4 сопряженной системы:



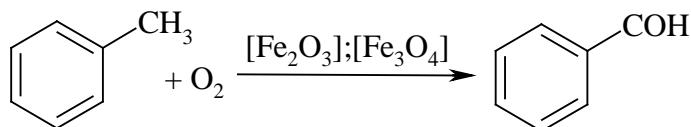
6. Ароматические альдегиды и кетоны

Простейшим ароматическим альдегидом является *бензойный альдегид* (*бензальдегид*), который получают из толуола двумя способами:

1) хлорирование и дальнейший гидролиз



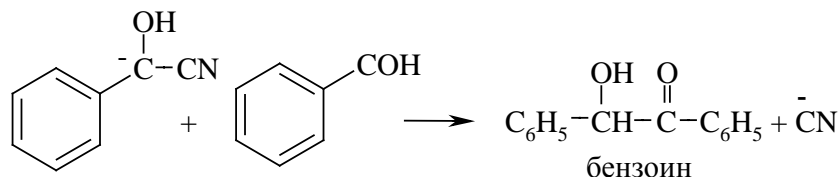
2) окисление



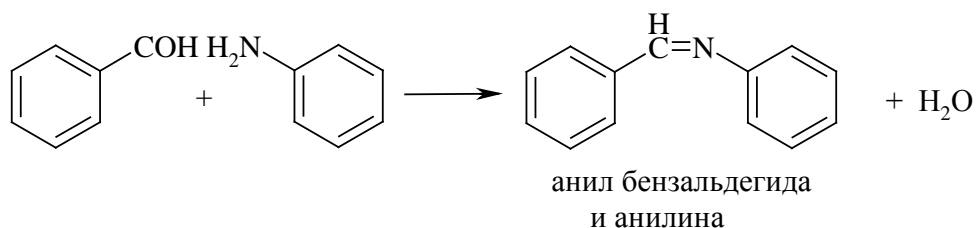
Реакции альдегидной группы бензальдегида очень схожи с реакциями таковой алифатических альдегидов. Отличительной особенностью ароматических альдегидов является их способность вступать в реакцию *бензоиновой конденсации* под действием цианид-иона. Первой стадией реакции является присоединение цианид-иона к альдегиду с образованием аниона циангидрина:



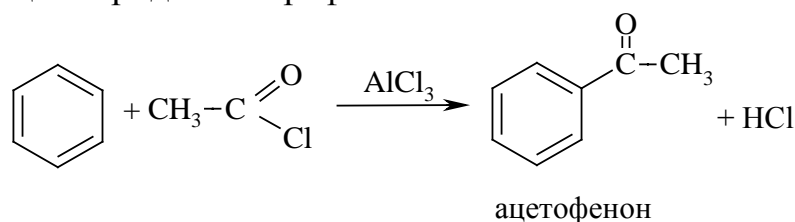
Это мягкое основание реагирует с другой молекулой альдегида:



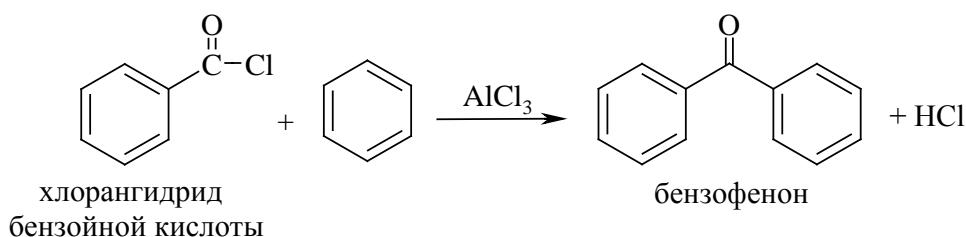
Важной для ароматических альдегидов является реакция с ароматическими аминами, приводящая к анилам (*шифовым основаниям*):



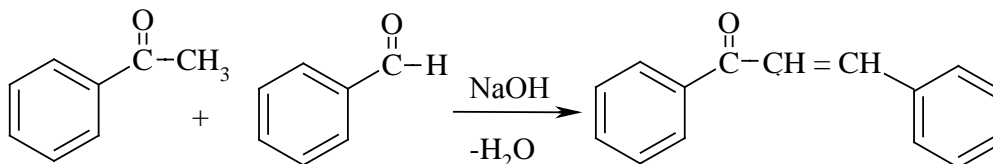
Простейшим жирноароматическим кетоном является *ацетофенон*, получаемый по реакции Фриделя – Крафтса:



Представителем чисто ароматических кетонов является *бензофенон*:



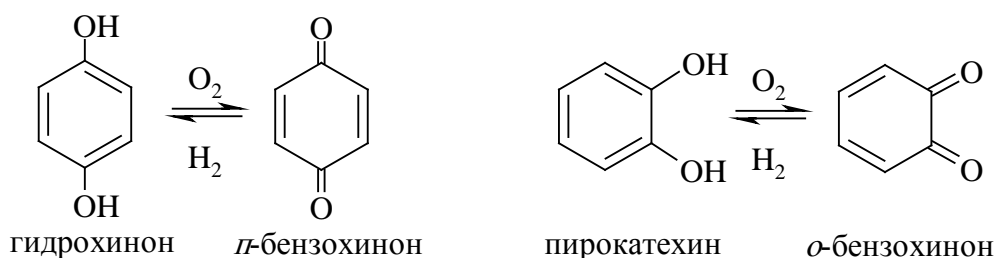
Особым случаем альдольной конденсации является реакция Кляйзена – Шмидта (взаимодействие бензальдегида с ацетофеноном):



В общем для кетонов ароматического ряда характерны те же реакции, что и для кетонов жирного ряда, хотя последние значительно более активны в этих реакциях.

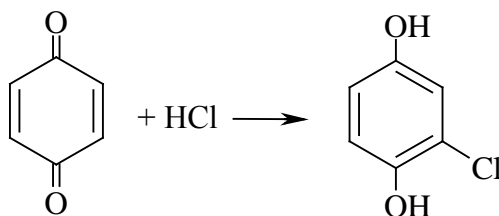
7. Хиноны

При окислении ароматических соединений, содержащих две оксигруппы в *пара*- или *орто*-положениях, образуются содержащие сопряженную систему связей – дикетоны, получившие название хинонов:



Хиноны очень реакционноспособные вещества, при восстановлении легко превращаются в двухатомные фенолы. Все хиноны ярко окрашены.

В большинстве реакций хиноны ведут себя как α,β -непредельные кетоны, присоединяя самые разные реагенты:



8. Применение карбонильных соединений

К промышленно важным альдегидам и кетонам относятся: *муравьиный альдегид*, широко применяемый в производстве фенолформальдегидных смол. Муравьиный альдегид с аммиаком образует уротропин, который при-

меняется в медицине как мочегонное средство; комплексуротропина с хлоридом кальция – кальцекс – применяется при лечении почечных забалелеваний. Метальдегид используется в качестве сухого горючего. *Полифармальдегид* применяется для приготовления синтетического волокна и разнообразных изделий. *Уксусный альдегид* незаменим при получении уксусной кислоты. *Хлораль* используется для получения хлоральгидрата, который в медицине известен как снотворное средство. *Бензальдегид* используется в производстве красителей, душистых веществ. *Коричный альдегид* является важным компонентом в парфюмерной промышленности. *Ацетофенон* применяется в качестве растворителя. *Бензофенон* и его производные используются для изготовления красителей трифенилметанового ряда.

Вопросы и упражнения

1. Напишите и назовите все возможные изомерные альдегиды и кетоны следующего состава: C_4H_8O , $C_5H_{10}O$, $C_6H_{12}O$.
2. Получите всеми возможными способами: метаналь, этаналь, пропанон, метилбутанон, 2-метилбутаналь.
3. Осуществите превращения:
 - а) бутанол-1 \rightarrow метилэтилкетон;
 - б) бутанол-1 \rightarrow пропаналь;
 - в) пропанол-1 \rightarrow этилпропилкетон;
 - г) карбид кальция \rightarrow этаналь;
 - д) метан \rightarrow бутанон.
4. С точки зрения молекулярно-орбитальной теории образования химической связи изобразите строение: этанала, ацетона, бутенона, пропеналя. Распределите электронную плотность в молекулах этих соединений.
5. Напишите реакции метанала и ацетона с цианистым водородом, гидросульфитом натрия, с водой, этиловым спиртом, аммиаком, гидроксиламином, гидразином.
6. Расположите в ряд возрастания способности вступать в реакции нуклеофильного присоединения: метаналь, пропаналь, пропанон, 2,2-диметилпропаналь, дихлорэтаналь, трихлорэтаналь.
7. Что образуется в кислой или щелочной среде из: а) этанала; б) пропанона; в) смеси метанола и пропанона? Напишите механизм превращений.
8. Как распознать по химическим реакциям: а) пропаналь, пропанол, пропанон; б) этандиол, этанол, этаналь, этиламин, диэтиламин, пропанон.
9. Осуществить превращения:
 - а) пропаналь \rightarrow пропанон;
 - б) пропанон \rightarrow пропаналь.
10. При жестком окислении этиленового углеводорода состава C_8H_{16} образуется вещество C_4H_8O , не дающее реакции серебряного зеркала, но реагирующее с цианистым водородом. Окисление C_4H_8O сильными окислителя-

ми приводит к смеси уксусной и пропионовой кислот, CO_2 и H_2O . Какую структурную формулу имеет углеводород? Напишите уравнения реакций.

11. Получите всеми известными способами бензальдегид, ацетофенон.

12. С точки зрения молекулярно-орбитальной теории образования химической связи изобразите строение бензальдегида, ацетофенона. Распределите электронную плотность в молекулах этих соединений.

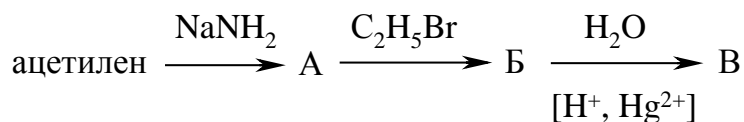
13. Во что превращается бензальдегид в растворе цианистого калия? Напишите механизм реакции.

Проверь себя

1. Сколько изомеров класса альдегидов и кетонов имеет соединение следующего элементного состава: $C_6H_{12}O$?

- а) одиннадцать, б) тринадцать,
в) четырнадцать, г) семнадцать.

2. Какое соединение получится в результате следующей цепочки превращений:



- а) бутин-1, б) бутаналь,
в) бутанон, г) пентанон-2.

3. Какие соединения получатся в результате реакции жесткого окисления 2,4-диметилпентена-2?

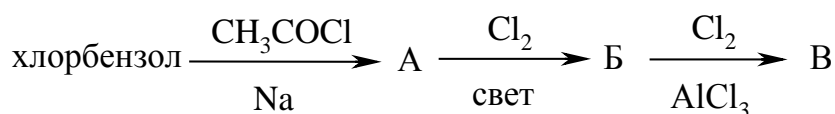
- а) бутаналь и пропаналь,
б) бутаналь и ацетон,
в) 2-метилпропаналь и пропанон,
г) бутанон и ацетон.

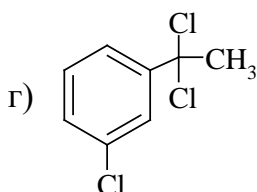
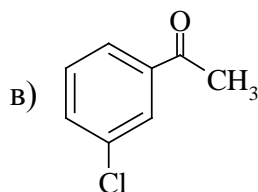
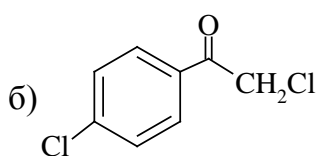
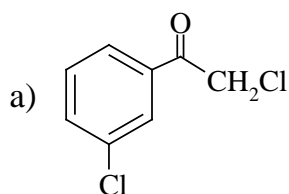
4. Какое вещество получится в результате следующей цепочки превращений:



- а) 2-гидроксипропаналь, б) пропин,
в) 1,1,2-тригидроксипропан, г) 2-хлорпропаналь.

5. Какое соединение получится в результате следующей цепочки превращений:



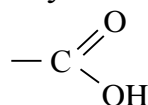


Тема 9. Карбоновые кислоты

1. Классификация, номенклатура и изомерия карбоновых кислот.
2. Методы получения карбоновых кислот.
3. Физические свойства карбоновых кислот.
4. Химические свойства карбоновых кислот.
5. Непредельные карбоновые кислоты.
6. Дикарбоновые кислоты.
7. Ароматические карбоновые кислоты.
8. Применение карбоновых кислот.

1. Классификация, номенклатура и изомерия карбоновых кислот

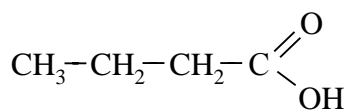
Карбоновые кислоты – класс органических соединений, содержащих функциональную карбоксильную группу:



Карбоновые кислоты завершают генетический ряд кислородных производных углеводородов.

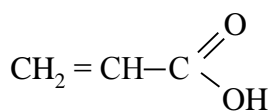
Классификация. По характеру радикала карбоновые кислоты подразделяются на следующие классы:

– предельные:



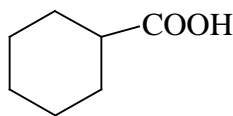
масляная кислота

– непредельные:



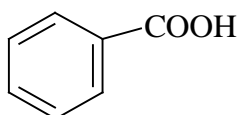
акриловая кислота

– алициклические:



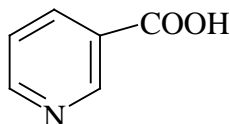
циклогексанкарбоновая
кислота

– ароматические:



бензойная
кислота

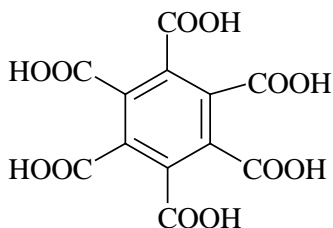
– гетероароматические:



никотиновая
кислота

По количеству карбоксильных групп карбоновые кислоты делятся на группы:

1. Одноосновные: $\text{H}-\text{COOH}$ – муравьиная кислота;
2. Двухосновные: $\text{HOOC}-\text{COOH}$ – щавелевая кислота;
3. Трех-, четырех-, пяти- и шестиосновные:



мелитовая кислота

Номенклатура. Общая формула одноосновных карбоновых кислот предельного ряда: $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$. Родоначальником гомологического ряда является муравьиная кислота.

Тривиальные названия карбоновых кислот часто указывают на источник их обнаружения или выделения (уксусная, масляная, муравьиная). *Систематическое* название карбоновой кислоты строится добавлением к названию соответствующего углеводорода окончания *-овая* и слова *кислота*. Карбоксильный углерод получает при этом первый номер (табл. 12).

Номенклатура карбоновых кислот

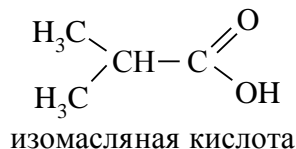
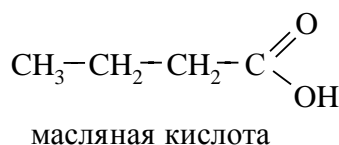
Формула	Номенклатура	
	тривиальная	систематическая
H-COOH	муравьиная	метановая
CH ₃ -COOH	уксусная	этановая
CH ₃ CH ₂ -COOH	пропионовая	пропановая
CH ₃ CH ₂ CH ₂ -COOH	масляная	бутановая
CH ₃ CH(CH ₃)-COOH	изомасляная	2-метилпропановая
CH ₃ (CH ₂) ₃ -COOH	валериановая	пентановая
CH ₃ (CH ₂) ₄ -COOH	капроновая	гексановая

В рациональной номенклатуре атомы цепи обозначаются буквами греческого алфавита (α , β , γ , δ и т. д.), начиная с ближайшего к карбоксильному углероду цепи. Иногда при составлении рациональных названий кислот с разветвленной углеводородной цепью их рассматривают как производные уксусной кислоты, в молекуле которой атомы водорода метильной группы замещены радикалами: изомасляная кислота – диметилуксусная, 2,2-диметилпропановая – триметилуксусная и т. д.

Изомерия. Изомерия предельных одноосновных карбоновых кислот аналогична изомерии монозамещенных предельных углеводородов, если рассматривать функциональную карбоксильную группу как заместитель. Для карбоновых кислот характерны следующие виды изомерии:

1. Структурная:

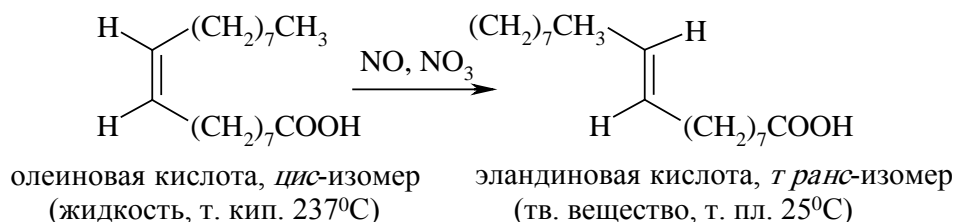
– изомерия скелета углеводородной цепи:



– изомерия положения функциональной группы:



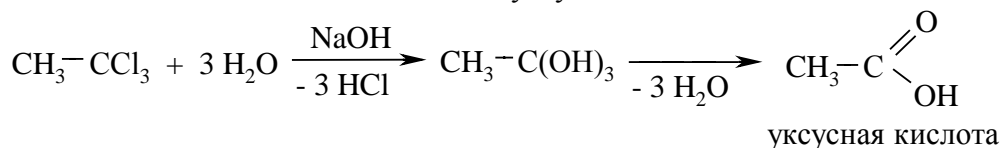
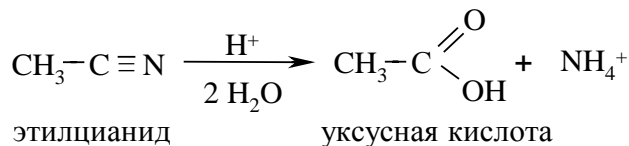
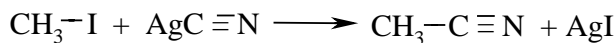
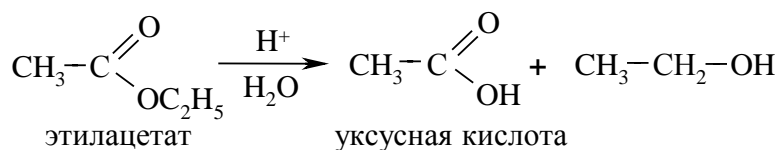
2. Геометрическая (цис-, транс-):



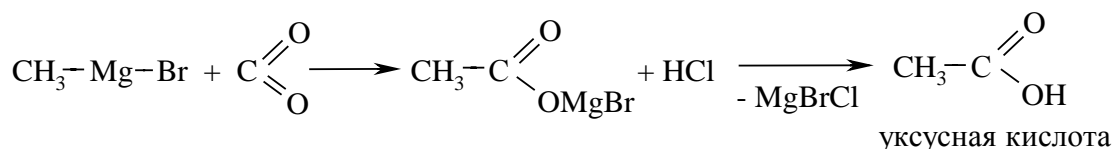
2. Методы получения карбоновых кислот

При рассмотрении вышеизложенных тем можно убедиться в том, что карбоновые кислоты получаются при окислении различных углеводородов и их кислородсодержащих производных. Так, алкены и алкины под действием энергичных окислителей (кислый раствор перманганата калия, хромовая смесь) претерпевают разрыв по кратной связи и превращаются в карбоновые кислоты. Первичные спирты и альдегиды легко окисляются до карбоновых кислот без изменения размера и строения цепи. Но существуют способы, которые нами изучены пока не были.

1. Гидролиз сложных эфиров, нитрилов и галогенуглеводородов:



2. Синтез с помощью магнийорганических соединений:



3. Физические свойства карбоновых кислот

Низшие члены гомологического ряда насыщенные алифатические монокарбоновых кислот при обычных условиях представляют собой жидкости, обладающие характерным острым запахом. Например, этановая (уксусная) кислота имеет характерный «уксусный» запах. Безводная уксусная кислота при комнатной температуре представляет собой жидкость; при 17 °С она замерзает, превращаясь в льдистое вещество, которое получило название «ледяная» уксусная кислота. Средние представители этого гомологического ряда – вязкие, «маслообразные» жидкости; начиная с C₁₀ – твердые вещества.

Кислоты, содержащие 1–3 углеродных атома, неограниченно смешиваются с водой. С дальнейшим ростом углеводородного радикала растворимость монокарбоновых кислот уменьшается, твердые высшие жирные кислоты в воде не растворяются.

В жидком состоянии и в неводных растворах молекулы монокарбоновых кислот димеризуются в результате образования между ними водородных связей. Это объясняет гораздо более высокие температуры кипения карбоновых кислот по сравнению со спиртами и альдегидами с тем же числом атомов углерода. Температуры плавления и кипения с ростом молекулярной массы возрастают (табл. 13).

Таблица 13

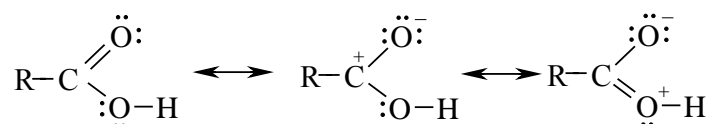
Физические свойства карбоновых кислот

Название кислоты	Химическая формула	T _{пл}	T _{кип}	Число двойных связей
Муравьиная (метановая)	HCOOH	8	101	0
Уксусная (этановая)	CH ₃ COOH	17	118	0
Пропионовая (пропановая)	CH ₃ CH ₂ COOH	-22	141	0
Акриловая (пропеновая)	CH ₂ =CH-COOH	12	141	1
Капроновая (гексановая)	CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH	-2	205	0
Пальмитиновая (гексадециловая)	C ₁₅ H ₃₁ COOH	64	215	0
Стеариновая (октадециловая)	C ₁₇ H ₃₅ COOH	70	232	0
Олеиновая (цис-октадецен-9-овая)	C ₁₇ H ₃₃ COOH	14	228	1
Линолевая (октадекадиен-9,12-овая)	C ₁₇ H ₃₁ COOH	-5	230	2
Линоленовая (октадекатриен-9,12,15-овая)	C ₁₇ H ₂₉ COOH	-11	230	3
Бензойная (бензолкарбоновая)	C ₆ H ₅ COOH	122	249	0
Щавелевая (этандиовая)	HOOC-COOH	190	—	0

При одной и той же длине углеводородного радикала температуры плавления (и кипения) зависят от наличия кратных связей – с ростом их числа соответствующие температуры уменьшаются. Ненасыщенные кислоты при комнатной температуре являются, как правило, жидкостями. Все дикарбоновые и ароматические кислоты при комнатной температуре – кристаллические вещества.

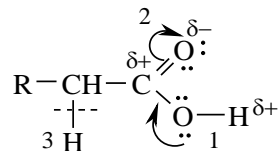
4. Химические свойства карбоновых кислот

Характерные черты химического поведения карбоновых кислот связаны с особенностями строения карбоксильной группы. Электронное строение карбоновых кислот характеризуется взаимным влиянием углеводородного радикала, гидроксильной, карбонильной групп. Одна из неподеленных электронных пар кислорода гидроксильной группы делокализована перекрыванием с π -орбиталью карбонильной группы:



Эта делокализация делает атом углерода карбонильной группы менее электрофильным, чем атом углерода в карбонильной группе альдегидов и кетонов.

Таким образом, в молекуле карбоновой кислоты можно выделить 3 реакционных центра, наличие которых обуславливает все химические свойства карбоновых кислот:



1 – связь O–H, разрыв этой связи наблюдается при кислотной диссоциации (кислотные свойства);

2 – карбонильная группа C=O, эта группа способна присоединять нуклеофильные реагенты;

3 – C–H-связи при α-углеродном атоме, эти связи подвержены ионизации с образованием енолятов.

Кислотные свойства карбоновых кислот

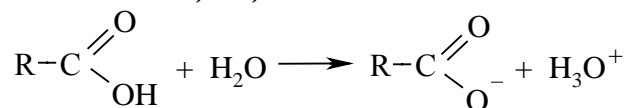
Карбоновые кислоты как кислоты намного слабее минеральных кислот, но намного сильнее спиртов, фенолов, угольной кислоты. Разные карбоновые кислоты отличаются своими кислотными свойствами благодаря индуктивному влиянию радикала, связанного с карбоксильной группой:



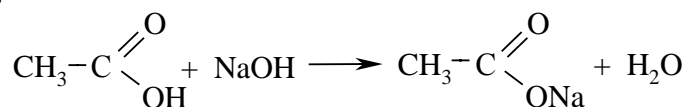
Это влияние изменяет величину частичного карбоксильного заряда на карбоксильном углероде. При этом электроноакцепторный заместитель будет способствовать увеличению кислотных свойств, а электронодонорный – уменьшению. В гомологическом ряду карбоновых кислот кислотные свойства уменьшаются от муравьиной кислоты к высшим карбоновым кислотам.

К кислотным свойствам карбоновых кислот относят следующие:

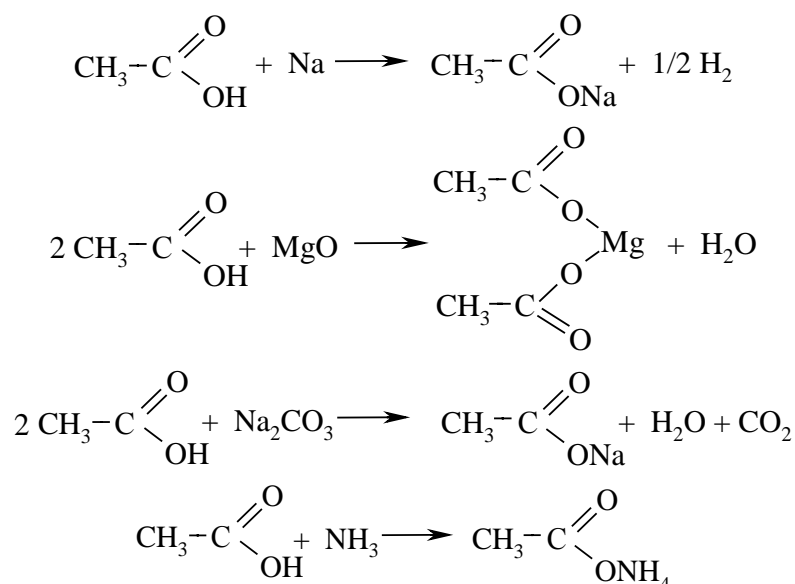
– электролитическая диссоциация:



– нейтрализация:



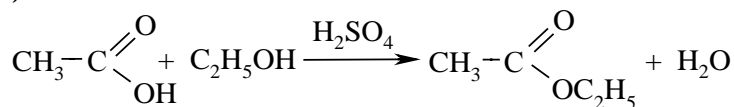
– солеобразование:



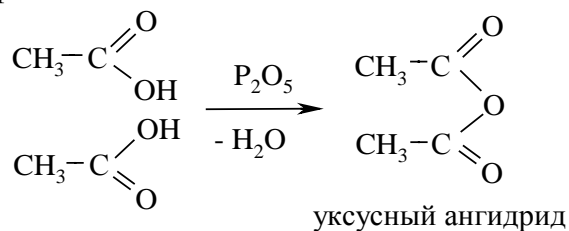
Реакции нуклеофильного замещения

Реакции нуклеофильного замещения реализуются за счет способности к замещению гидроксила карбоксильной группы под действием реагентов нуклеофильного характера (доноров электронов):

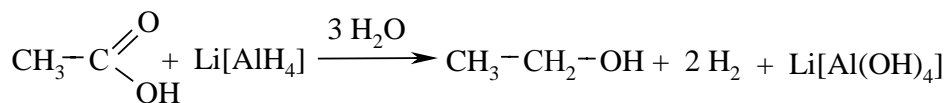
– *этерификация*



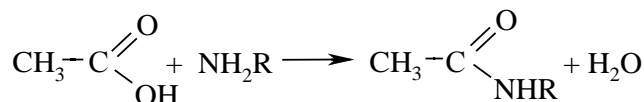
– *получение ангидридов*



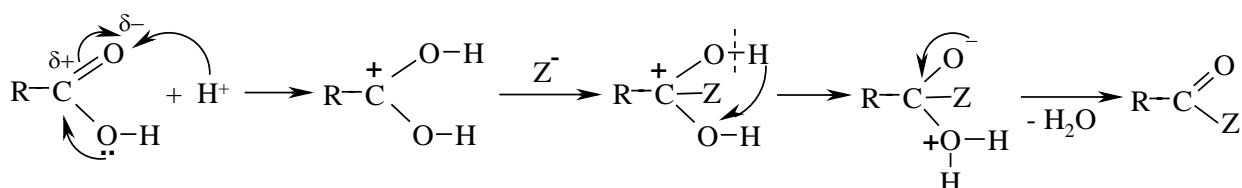
– *восстановление*



– *аминирование*

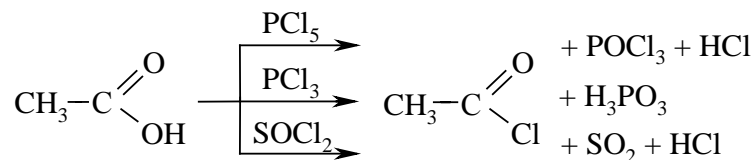


Общая схема механизма S_N в присутствии катализатора H^+ следующая:

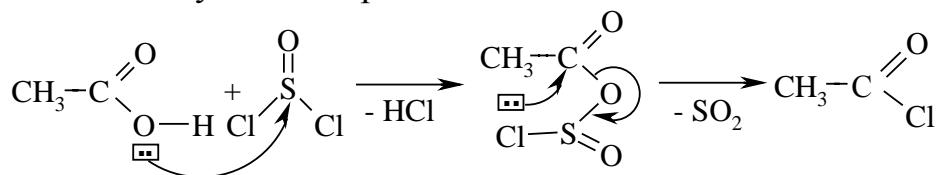


Образование галогенангидридов

Карбоновые кислоты с PCl_5 , PCl_3 и SOCl_2 образуют соответствующие галогенангидриды:

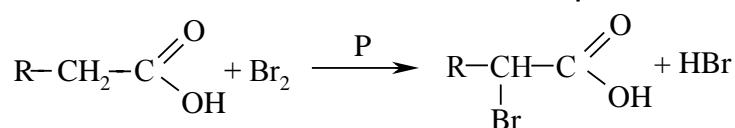
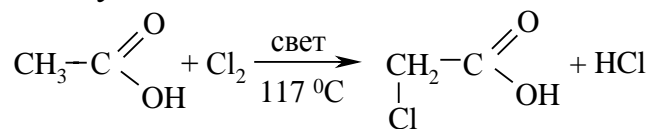


Механизм взаимодействия карбоновой кислоты, например с SOCl_2 , можно представить следующим образом:



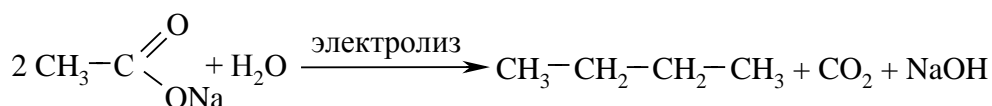
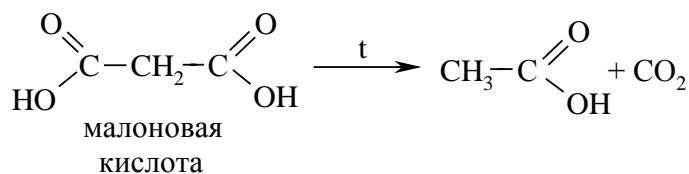
Реакции по α -углеродному атому

Нуклеофильные свойства α -углеродного атома у карбоновых кислот в отличие от альдегидов и кетонов выражены слабее. Так, реакции с галогенами требуют более жестких условий:



Реакции декарбоксилирования

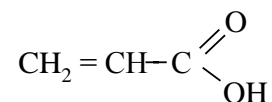
Декарбоксилирование – это реакция отщепления диоксида углерода. Протекание таких реакций возможно в термических условиях (при наличии у α -углерода одной или нескольких электроноакцепторных групп) либо при электролизе солей карбоновых кислот:



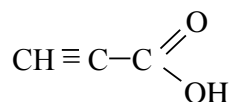
Замещенные карбоновые кислоты наряду с карбоксильной группой могут содержать двойные, тройные связи и такие функциональные группы, как атом галогена, $-\text{OH}$, $-\text{CO}-$, $-\text{CONH}_2$, $-\text{NO}_2$, $-\text{NH}_2$ и др. Полифункциональные карбоновые кислоты разнообразны по свойствам и имеют важное биологическое значение.

5. Непредельные карбоновые кислоты

Непредельные карбоновые кислоты содержат кратные связи в составе радикала:

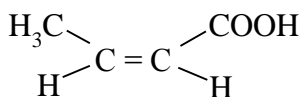


пропеновая кислота
(акриловая)

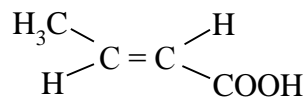


пропиновая кислота
(пропаргиловая)

Для ненасыщенных кислот характерна *изомерия* углеводородного скелета, положения функциональных групп, а для кислот этиленового ряда – геометрическая изомерия. Так, кротоновая кислота – это *транс*-изомер 2-бутеновой кислоты, *цис*-изомер называют изокротоновой кислотой:



изокротоновая кислоты



кротоновая кислоты

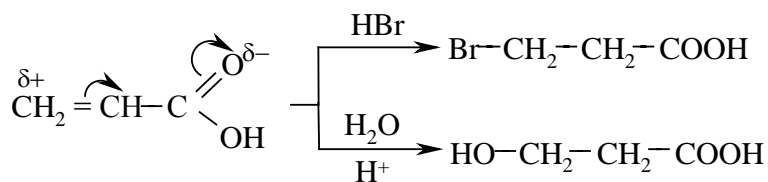
Способы получения непредельных карбоновых кислот основаны на методах введения в молекулу карбоксильной группы или образования двойной связи в карбоновой кислоте.

Ненасыщенные кислоты обладают как свойствами карбоновых кислот, так и непредельных соединений, а также проявляют специфические свойства, вызванные присутствием обеих групп в одной молекуле и их взаимным влиянием. Специфические свойства проявляются в случае, когда двойная связь находится в α , β - или β , γ -положениях. При большом удалении двойной связи от карбоксильной группы обе группировки ведут себя обычным образом.

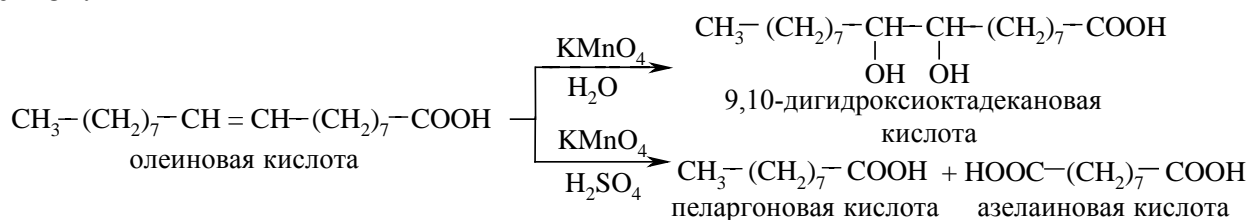
Кислотные свойства непредельных карбоновых кислот выражены сильнее по сравнению с предельными. Это объясняется присутствием слабого отрицательного индуктивного эффекта ненасыщенного радикала. Так же как и насыщенные ненасыщенные кислоты способны вступать в реакции нуклеофильного замещения с образованием различных производных (галогенангидридов, ангидридов, сложных эфиров, амидов).

Подобно соединениям этиленового ряда, ненасыщенные кислоты вступают в реакции присоединения, окисления и полимеризации. α , β -Ненасыщенные кислоты вступают в реакции присоединения по двойным связям, хотя интенсивность подобных реакций ниже, чем у алкенов. Последнее объясняется электроноакцептным влиянием карбоксильной группы, которая уменьшает π -электронную плотность в области $\text{C}=\text{C}$ связи. По той же при-

чине присоединение несимметричных реагентов идет против правила Марковникова:

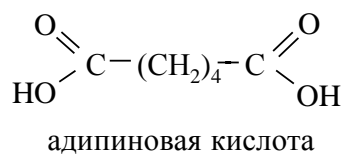
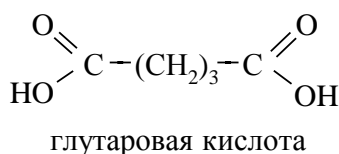
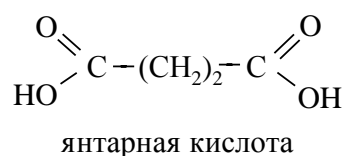
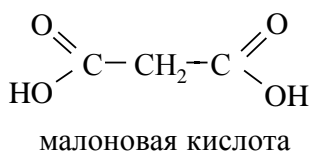
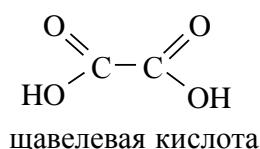


Реакции окисления протекают аналогично алкенам: в мягких условиях осуществляется гидроксилирование, в жестких происходит разрыв двойной связи:



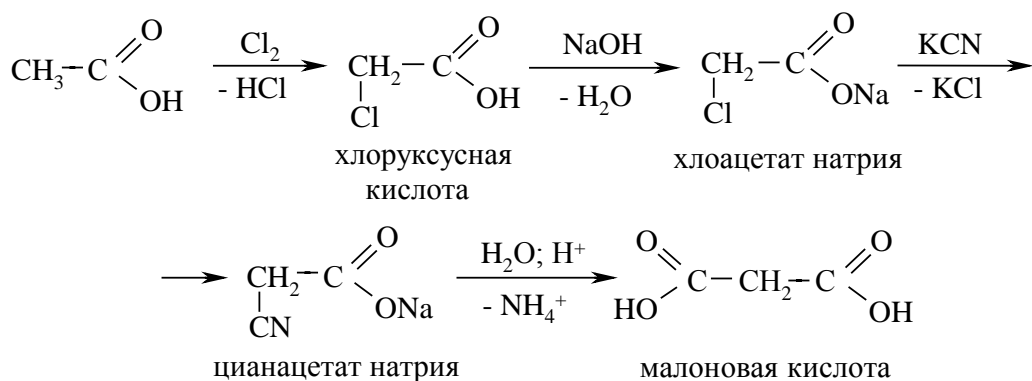
6. Дикарбоновые кислоты

Общая формула гомологического ряда предельных *двухосновных кислот* $\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{COOH})_2$. Родоначальник гомологического ряда – щавелевая кислота. Далее идет наращивание числа метиленовых звеньев, разделяющих две карбоксильные группы.

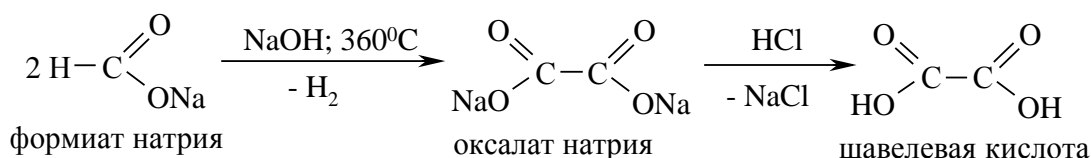


Дикарбоновые кислоты получают с использованием тех же методов, что и в случае монокарбоновых кислот, за исключением нескольких специальных способов, применяемых для отдельных кислот:

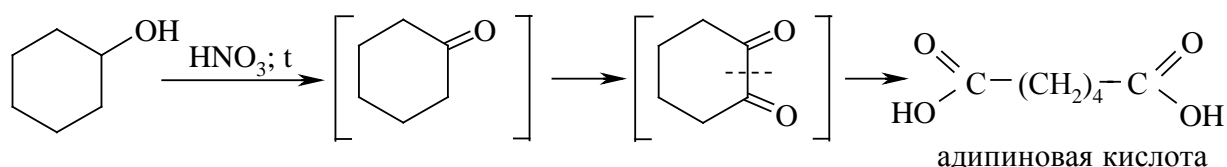
1. Синтез малоновой кислоты



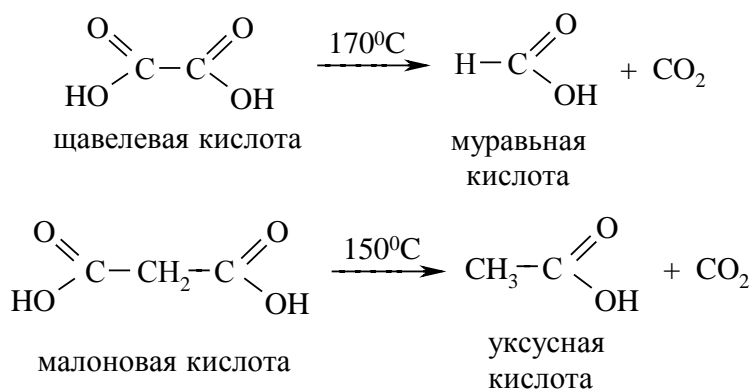
2. Синтез щавелевой кислоты



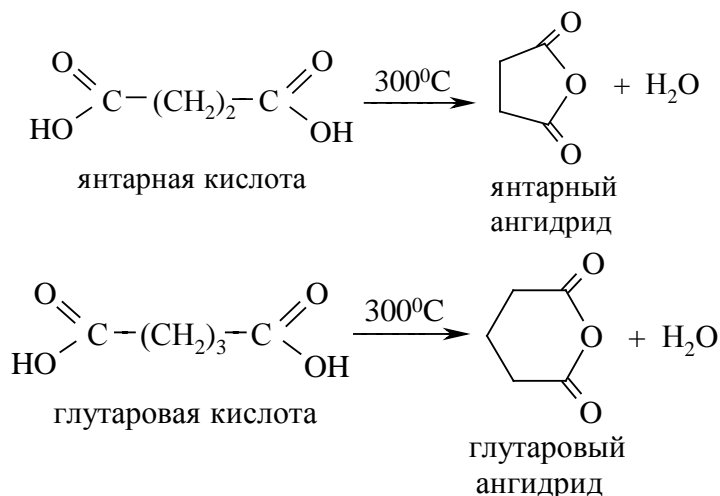
3. Синтез адипиновой кислоты



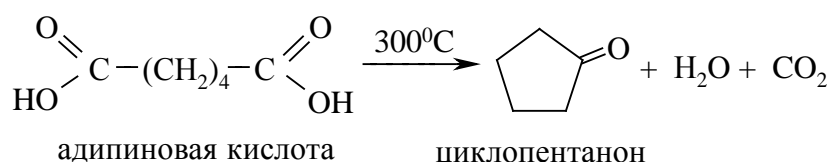
У дикарбоновых кислот сохраняются все общие химические свойства, характерные для карбоновых кислот. Тем не менее, двухосновные кислоты обладают рядом особенностей, обусловленных взаимным влиянием двух COOH -групп. Чем ближе расположены карбоксильные группы друг к другу, тем сильнее их взаимное акцепторное влияние, тем сильнее кислотные свойства. Взаимное удаление карбоксильных групп делает их менее зависимыми друг от друга. При достаточном удалении функциональных групп дикарбоновые кислоты не проявляют каких-либо специфических свойств, отличающих их от монокрбоновых кислот. Специфические свойства проявляются только при нагревании. Щавелевая и малоновая кислота подвергаются декарбонизации при нагревании до температуры плавления:



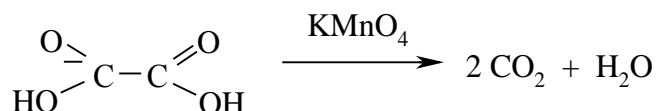
Янтарная и глутаровая кислоты уже не отщепляют CO_2 , но подвергаются внутримолекулярной дегидратации с образованием циклического ангидрида:



Адипиновая кислота не образует устойчивого ангидрида, но в присутствии оснований (например, $\text{Ba}(\text{OH})_2$) превращается в циклический кетон:

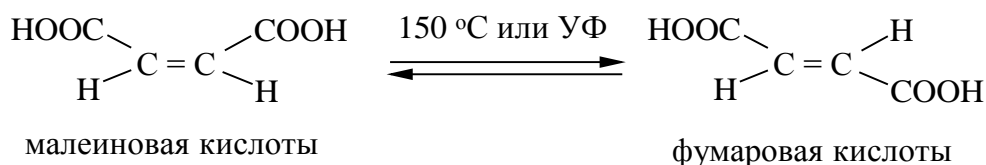


Отличительной особенностью щавелевой кислоты является ее способность к окислению:



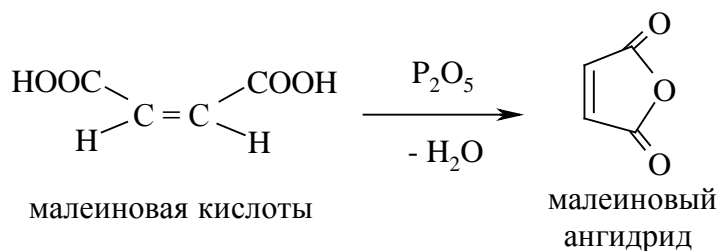
Реакция настолько чувствительна, что ее используют в объемном анализе для установления титров растворов перманганата калия.

Непредельные двухосновные кислоты. Наиболее важными представителями этого ряда соединений являются геометрические изомеры бутендиовой кислоты:



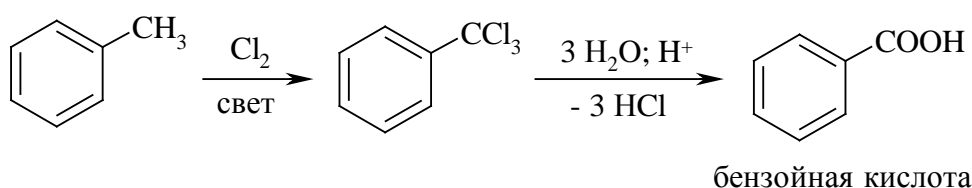
Эти изомеры отличаются по физико-химическим свойствам и достаточно легко могут быть выделены из смеси.

Малеиновая и фумаровая кислоты обнаруживают обычные свойства карбоновых кислот и непредельных соединений: могут образовывать различные производные кислот, вступают в реакции присоединения по двойной связи. Но для этих кислот характерны и различия в химических свойствах. Так, малеиновая кислота способна образовывать внутримолекулярный ангидрид, тогда как фумаровая кислота своего ангидрида не образует:

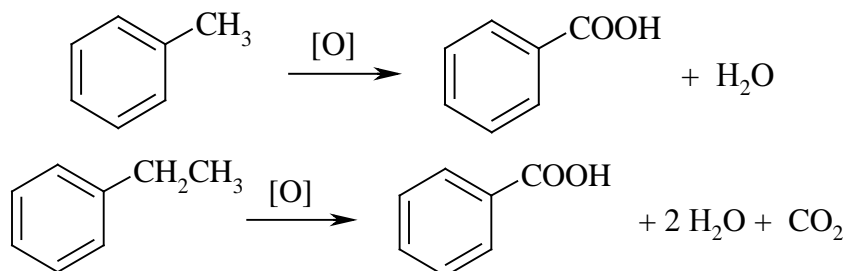


7. Ароматические карбоновые кислоты

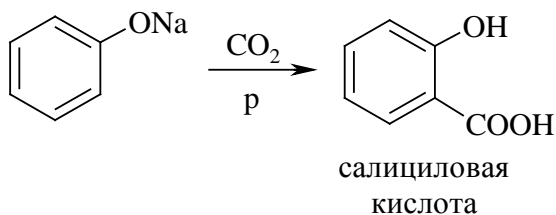
Простейшим представителем ароматических карбоновых кислот является бензойная кислота – $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$. Промышленный способ получения бензойной кислоты заключается в следующем:



Кроме того, ее получают при окислении различных углеводородов ряда бензола:

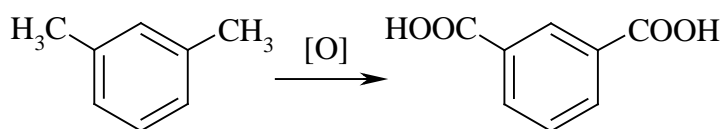


Широко распространены в природе фенолкарбоновые кислоты. Наиболее общим методом получения последних является *синтез Кольбе*:

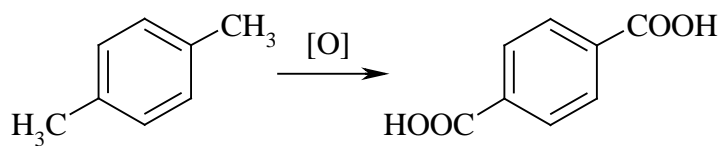


При окислении нафталина или ароматических углеводородов ряда бензола, в молекулах которых находятся две боковые цепи, получают кислоты с двумя карбоксильными группами (фталевые кислоты):



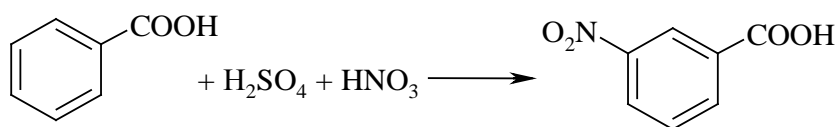


изофталевая кислота



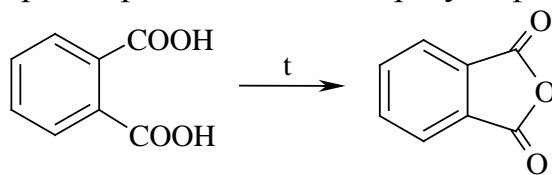
терефталевая кислота

Бензойная кислота обладает всеми характерными свойствами карбоновых кислот и ароматических углеводородов. Так как карбоксильная группа является ориентантом второго рода, электрофильное замещение у бензойной кислоты идет в *мето*-положение:



м-нитробензойная кислота

Фталевая кислота при нагревании легко образует фталевый ангидрид:

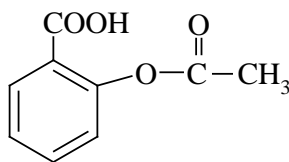


фталевый ангидрид

Другие фталевые кислоты ангидридов такого типа не образуют.

8. Применение карбоновых кислот

Муравьиная кислота применяется как растворитель, дезинфицирующее средство в пищевой промышленности, консервант фруктовых соков и зеленых кормов. В медицине она используется как раздражающее средство при лечении ревматизма. В химической промышленности она применяется в качестве восстановителя в некоторых процессах органического синтеза. *Уксусная кислота* нашла широкое применение в пищевой промышленности в качестве консерванта. В химической промышленности из нее получают уксусный ангидрид, используемый для изготовления синтетического волокна. В сельском хозяйстве она необходима при производстве гербицидов и пестицидов. В текстильной промышленности наибольший интерес представляют соли уксусной кислоты, применяемые как протрава при крашении тканей. *Бензойная кислота* является пищевым консервантом, а также реагентом в производстве красителей. При ацетилировании салициловой кислоты по ОН-группе образуется ее сложный эфир – *ацетилсалициловая кислота*, которая широко используется как жаропонижающее средство.



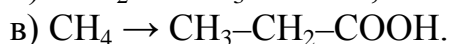
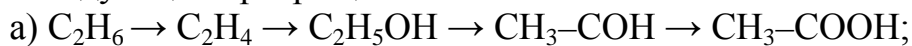
Акриловая кислота, ее эфиры и нитрилы нашли широкое применение в производстве пластмасс; терефталевая кислота – в производстве синтетического волокна (лавсана). *Линолевая* и *линоленовая кислоты* имеют большое биологическое значение, являясь витаминами группы F. Простагландины – производные простановой кислоты, содержащиеся в организме человека и животных, регулируют репродуктивную систему.

Вопросы и упражнения

1. Получите всеми известными способами: метановую, этановую, метилпропановую, 3-метилбутановую кислоты.

2. Напишите и назовите все возможные изомерные кислоты следующего элементного состава: а) $C_5H_{10}O_2$; б) $C_6H_{12}O_2$.

3. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



4. Изобразите с точки зрения молекулярно-орбитальной теории образования химической связи строение следующих кислот: а) этановой кислоты; б) метилпропановой кислоты; в) диметилпропановой кислоты. Распределите электронную плотность в молекулах этих соединений.

5. Расположите в ряд возрастания кислотности:

а) метановая кислота, этановая кислота, фенол, этанол, диметилпропановая кислота;

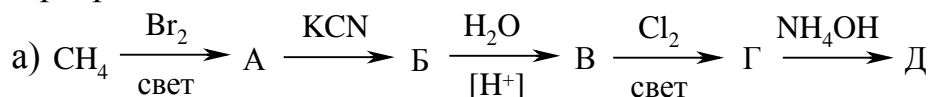
б) соляная кислота, пропановая кислота, метилпропановая кислота, диметилпропановая кислота, хлорэтановая кислота;

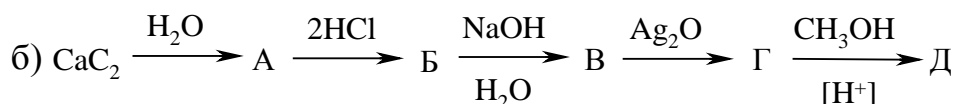
в) трихлорэтановая кислота, трифторэтановая кислота, 3-хлорпропановая кислота, 2-хлорпропановая кислота, пропановая кислота, этановая кислота.

6. На примере образования этилацетата объясните механизм реакции этерификации.

7. Как отличить муравьиную кислоту от уксусной? Ответ обоснуйте уравнениями реакций.

8. С помощью соответствующих реакций расшифруйте следующие цепочки превращений:

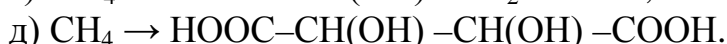




9. Получите, используя соли карбоновых кислот, следующие соединения: а) этан; б) бутан; в) ацетон; г) бутанон.

10. Получите всеми возможными способами: а) щавелевую кислоту; б) малоновую кислоту; в) янтарную кислоту; г) глутаровую кислоту; д) адипиновую кислоту.

11. Осуществите превращения и назовите полученные соединения:



12. Каковы отличительные свойства для щавелевой, малоновой, янтарной кислот?

13. Получите всеми возможными способами малеиновую и фумаровую кислоты. Чем они отличаются друг от друга?

14. Используя бензол, любые органические и неорганические реагенты получить: а) бензойную кислоту; б) фталевую кислоту; в) изофталевую кислоту; г) терефталевую кислоту; д) салициловую кислоту; е) ацетилсалициловую кислоту.

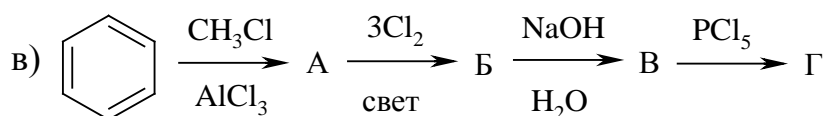
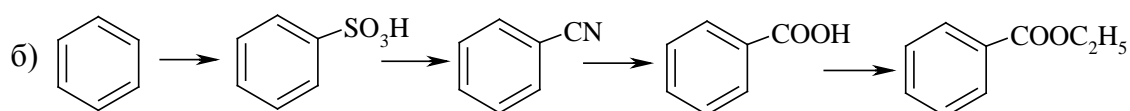
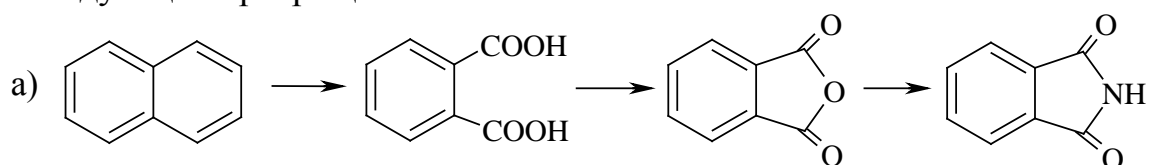
15. Расположить в ряд возрастания кислотности следующие соединения:

а) бензойная кислота, фенол, соляная кислота, вода, этиловый спирт;

б) бензойная кислота, *n*-метилбензойная кислота, *n*-нитробензойная кислота;

в) бензойная кислота, фталевая кислота, изофталевая кислота, *o*-нитробензойная кислота.

16. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



Проверь себя

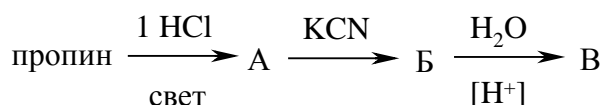
1. Сколько структурных изомеров класса карбоновых кислот имеет соединение $C_6H_{13}COOH$?

- а) четырнадцать, б) тринадцать,
в) двенадцать, г) пятнадцать.

2. Сколько оптических изомеров класса карбоновых кислот с 5 углеродными атомами в основной цепи имеет соединение $C_6H_{13}COOH$?

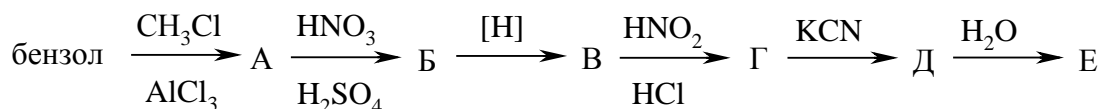
- а) четыре,
в) шесть,
- б) пять,
г) семь.

3. Какая кислота получится в результате следующей цепочки превращений?



- а) бутановая кислота, б) 2-метилпропановая кислота,
в) изомасляная кислота, г) пропановая кислота.

4. Какое соединение получится в результате следующей цепочки превращений?



- а) *o*-метилбензойная кислота, б) *n*-метилбензойная кислота,
в) *m*-метилбензойная кислота, г) бензойная кислота.

5. Расположите в ряд возрастания кислотности следующие соединения: соляная кислота, уксусная кислота, хлоруксусная кислота, пропенвая кислота, пропановая кислота, 3-хлорпропановая кислота.

- а) пропановая кислота, уксусная кислота, пропеновая кислота, 3-хлорпропановая кислота, хлоруксусная кислота, соляная кислота;

- б) пропановая кислота, пропенная кислота, 3-хлорпропановая кислота, уксусная кислота, хлоруксусная кислота, соляная кислота;

- в) уксусная кислота, пропеновая кислота, пропановая кислота, 3-хлорпропановая кислота, хлоруксусная кислота, соляная кислота,

- г) пропановая кислота, уксусная кислота, пропеновая кислота, хлоруксусная кислота, 3-хлорпропановая кислота, соляная кислота.

6. Расположите в ряд возрастания кислотности следующие соединения: бензойная кислота, *о*-хлорбензойная кислота, *м*-хлорбензойная кислота, *о*-нитробензойная кислота, *м*-нитробензойная кислота, изофталевая кислота.

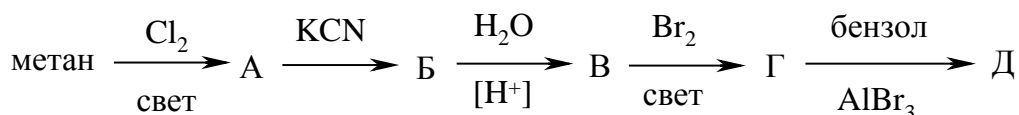
а) бензойная кислота, *о*-хлорбензойная кислота, *м*-хлорбензойная кислота, изофталевая кислота, *о*-нитробензойная кислота, *м*-нитробензойная кислота;

б) *о*-хлорбензойная кислота, *м*-хлорбензойная кислота, бензойная кислота, изофталевая кислота, *м*-нитробензойная кислота, *о*-нитробензойная кислота;

в) *м*-хлорбензойная кислота, *о*-хлорбензойная кислота, бензойная кислота, *о*-нитробензойная кислота, *м*-нитробензойная кислота, изофталевая кислота,

г) *о*-хлорбензойная кислота, *м*-хлорбензойная кислота, бензойная кислота, изофталевая кислота, *о*-нитробензойная кислота, *м*-нитробензойная кислота.

7. Какое соединение получится в результате следующей цепочки превращений?



а) фенилуксусная кислота,

б) бензойная кислота,

в) уксусная кислота,

г) бромуксусная кислота.

Тема 10. Производные карбоновых кислот

1. Классификация производных карбоновых кислот.
2. Методы получения производных карбоновых кислот.
3. Строение и общие химические свойства производных карбоновых кислот.
4. Галогенангидриды.
5. Ангидриды.
6. Амиды.
7. Нитрилы.
8. Сложные эфиры.
9. Синтезы на основе малонового эфира.
10. Применение производных карбоновых кислот.

1. Классификация производных карбоновых кислот

Многочисленная и разнообразная группа органических соединений классифицируется как *производные карбоновых кислот*. Такое название они

получили из-за одного общего свойства – способности превращаться при гидролизе в соответствующую карбоновую кислоту. Наиболее важные типы производных карбоновых кислот представлены в таблице 14.

Таблица 14

Производные карбоновых кислот

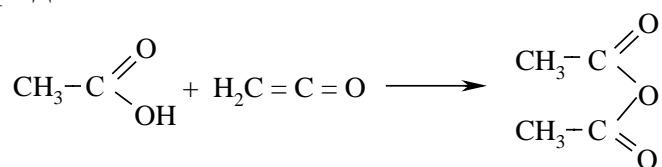
Производные карбоновых кислот	Пример	
	формула	название
Соли	$\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{\textbackslash} \\ \text{ONa} \end{array}$	Ацетат натрия, уксуснокислый натрий
Галогенангидриды	$\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{\textbackslash} \\ \text{Cl} \end{array}$	Хлористый ацетил, ацетилхлорид, хлорангидрид уксусной кислоты
Ангидриды	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$	Уксусный ангидрид, ангидрид уксусной кислоты
Сложные эфиры	$\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{\textbackslash} \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	Этилацетат, этилэтонат, этиловый эфир уксусной кислоты
Амиды	$\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{\textbackslash} \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Ацетамид, амид уксусной кислоты
Нитрилы	$\text{CH}_3-\text{C} \equiv \text{N}$	Ацетонитрил, нитрил уксусной кислоты

2. Методы получения производных карбоновых кислот

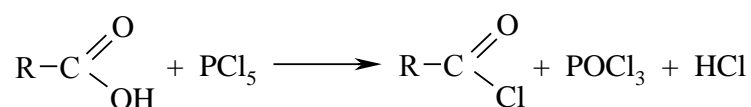
Производные карбоновых кислот можно получить из карбоновых кислот или их галогенангидридов.

Синтезы на основе карбоновых кислот:

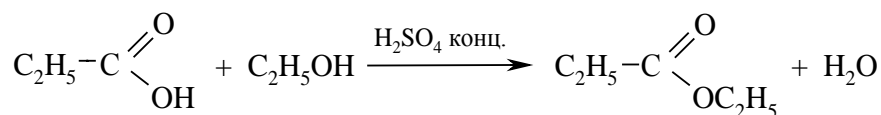
– синтез ангидридов



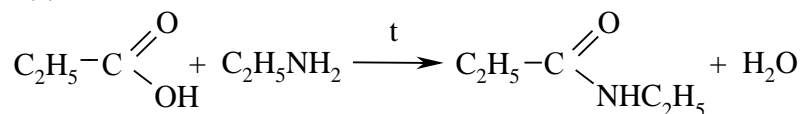
– синтез хлорангидридов



– синтез сложных эфиров

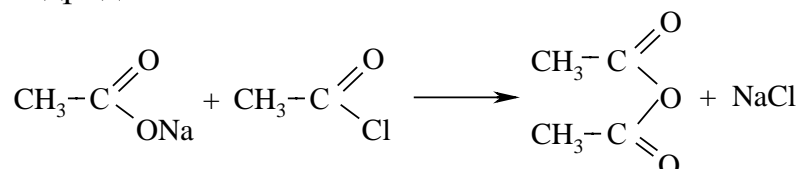


– синтез амидов

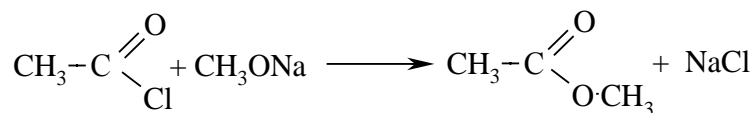


Синтезы на основе галогенангидридов:

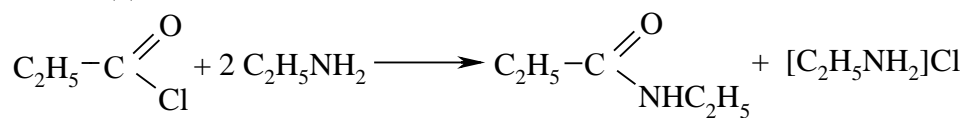
– синтез ангидридов



– синтез сложных эфиров

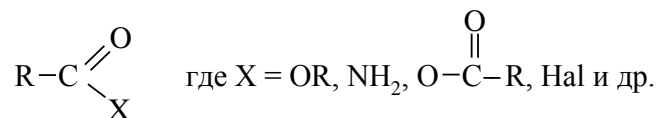


– синтез амидов

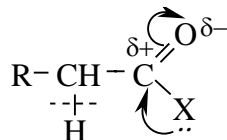


3. Структура и общие химические свойства производных карбоновых кислот

За исключением нитрилов производные карбоновых кислот могут быть представлены общей формулой:



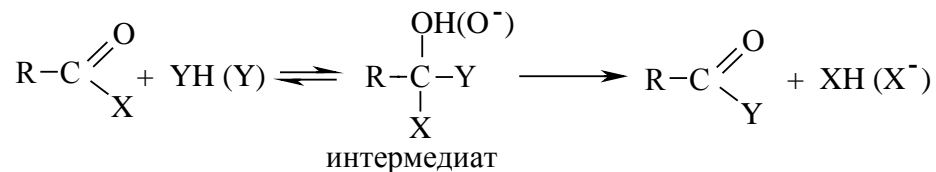
Строение сложных эфиров, амидов, ангидридов и галогенангидридов характеризуется наличием карбонильной группы, которая и определяет их химические свойства, которые сходны со свойствами альдегидов, кетонов и карбоновых кислот.



Таким образом, для производных карбоновых кислот характерны два типа реакций: по карбонильной группе и по C_α-H-связи.

Химические свойства производных карбоновых кислот

Реакции производных карбоновых кислот по карбонильной группе протекают по тому же механизму, что и нуклеофильное замещение гидроксильной группы в карбоновых кислотах:

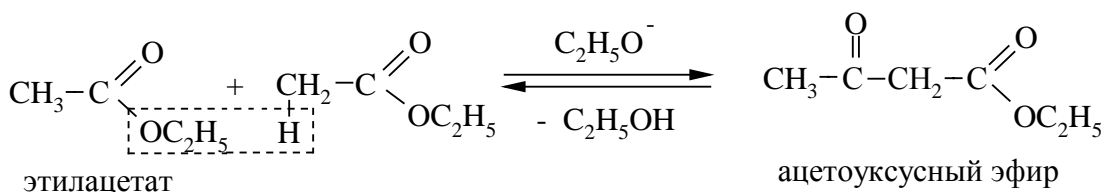


где $\text{X} = \text{OR}, \text{NH}_2, \text{OH}, \text{Hal}$ и др.

$\text{YH}(\text{Y}) = \text{H}_2\text{O}, \text{ROH}, \text{RNH}_2, \text{NH}_2\text{OH}, \text{OH}^-, \text{OR}^-$ и др.

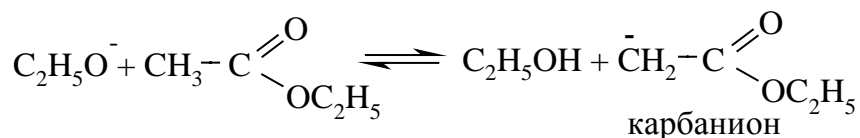
Скорость образования и равновесная концентрация интермедиата тем выше, чем больше величина δ^+ на карбонильном углероде. Дальнейшая судьба интермедиата зависит от природы уходящей группы X : чем она лучше удаляется, тем легче идет ее отщепление от интермедиата и замещение на нуклеофильный реагент Y .

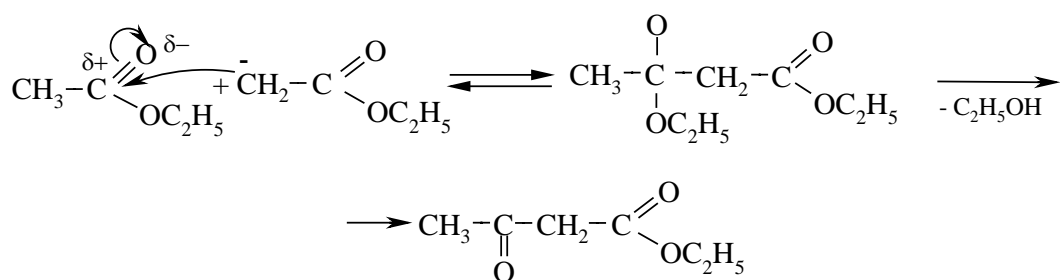
Реакции производных карбоновых кислот по связи $\text{C}_\alpha\text{--H}$ осложняются конкурентной реакцией по карбонильной группе. Чем легче уходит группа X , тем менее вероятна реакция, протекающая через отщепление протона от α -углеродного атома. Наиболее вероятны реакции по связи $\text{C}_\alpha\text{--H}$ для сложных эфиров, так как ангидриды и галогенангидриды имеют хорошие уходящие группы, а у амидов и нитрилов кислотность $\text{C}_\alpha\text{--H}$ связи меньше, чем у сложных эфиров. В качестве примера рассмотрим конденсацию Кляйзена на примере синтеза ацетоуксусного эфира:



Так как реакция обратима, для смещения равновесия используют избыток алкоголята или отгоняют образующийся в реакции этиловый спирт.

Механизм этой реакции аналогичен альдольной конденсации, в которой основание (алкоголят-ион), отщепляя от молекулы этилацетата α -водородный атом, превращает ее в нуклеофил, атакующий другую молекулу этилацетата и вытесняющий из эфира остаток спирта:

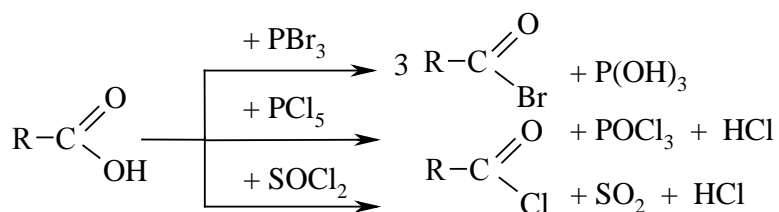




4. Галогенангидриды

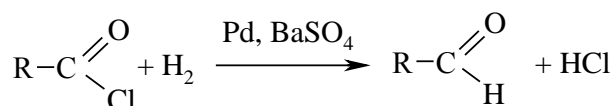
Галогенангидриды – соединения, состоящие из остатка карбоновой кислоты, гидроксильная группа которой замещена на галоген. Чаще всего используются хлорангидриды, реже бромангидриды. Галогенангидриды являются высокореакционноспособными веществами и широко используются в органическом синтезе для введения ацильной группы (реакция ацилирования).

Галогенангидриды легко могут быть получены при реакции кислот с галогенидами фосфора или хлористым тионилем:

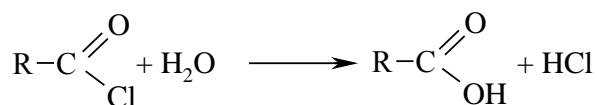


Из-за сильной поляризации связи C–Hal галогенангидриды энергично реагируют со многими нуклеофильными реагентами:

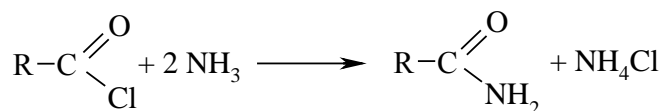
– *гидрирование*



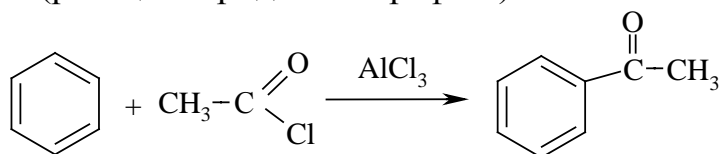
– *гидролиз*



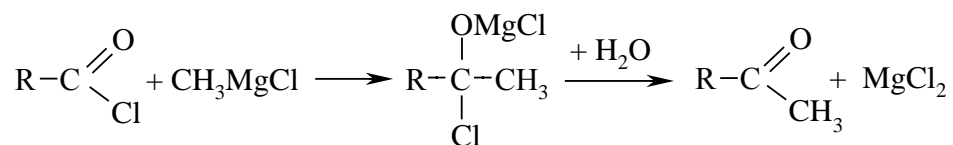
– *амидирование*



– *арилирование* (реакция Фриделя – Крафта)

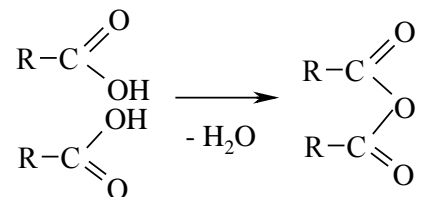


– реакция с реактивом Гриньяра

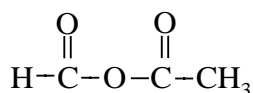


5. Ангидриды

Ангидриды карбоновых кислот можно рассматривать как продукт конденсации двух групп $-\text{COOH}$:

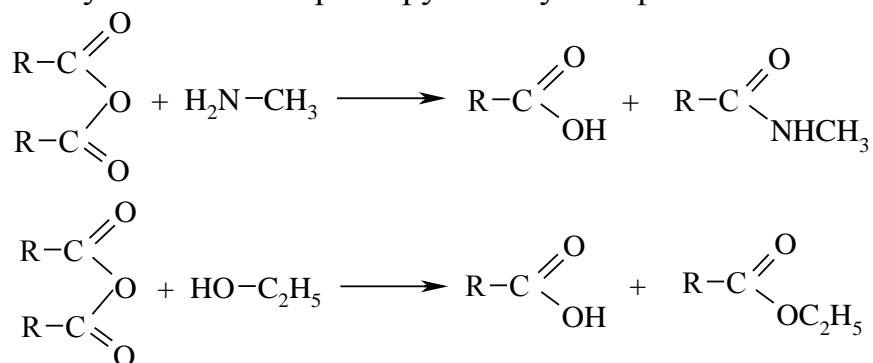


В случае монокарбоновых кислот таким образом соединяются две отдельные молекулы, в случае же дикарбоновых часто оказывается выгодным существование циклического внутримолекулярного ангидрида (например, фталевый ангидрид). Не все ангидриды можно непосредственно получить по вышеуказанной реакции. Например, фталевая кислота при нагревании легко превращается в ангидрид, в то же время уксусная кислота в такую реакцию не вступает. К тому же не для всех кислот можно получить соответствующие ангидриды: не существует ангидрида муравьиной кислоты, но существует смешанный уксусно-муравьиный ангидрид.



Чаще всего ангидриды получают из галогенангидридов (см. *Методы получения производных карбоновых кислот*).

В ангидридах связь $\text{C}-\text{O}$ так же, как и в галогенангидридах сильно поляризована, поэтому они активно реагируют с нуклеофилами:

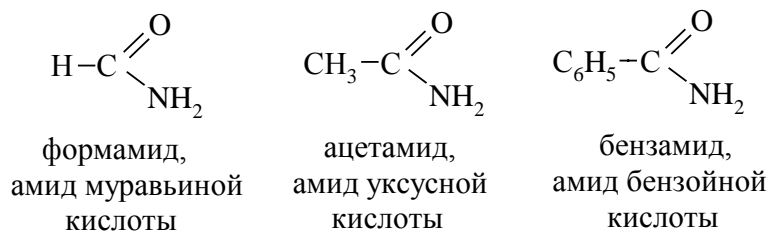


6. Амиды

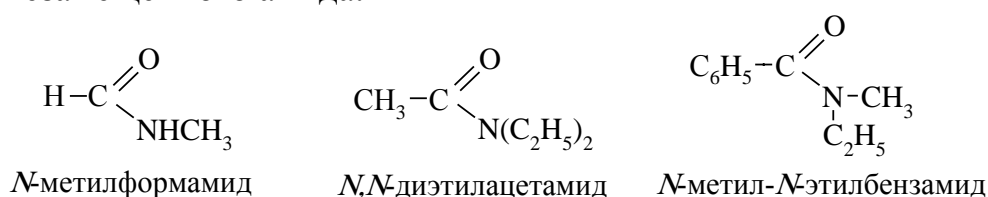
Амиды – производные карбоновых кислот, в молекулах которых гидроксильная группа $-\text{OH}$ замещена на аминогруппу $-\text{NH}_2$. Незамещенные у

атома N амиды (RCONH_2) называются *первичными*; моно- и дизамещенные амиды (RCONHR' и $\text{RCONR}'\text{R}''$, где R' и R'' – органический остаток) – соответственно *вторичными* и *третичными*.

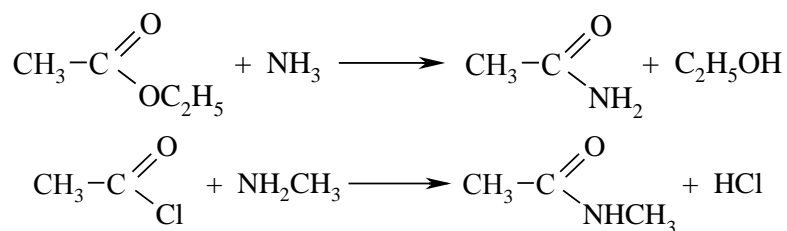
Названия первичных амидов производят от названий соответствующих кислот:



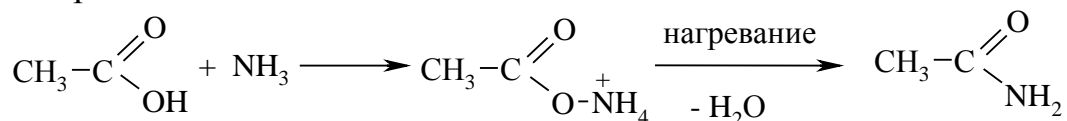
В названиях N-замещенных амидов заместители перечисляются перед названием незамещенного амида:



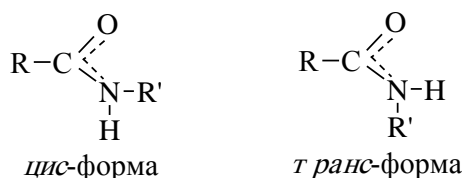
Получают амиды действием на аммиак или амины ацилирующим агентом:



В жестких условиях амиды образуются и при дегидратации аммониевых солей карбоновых кислот:

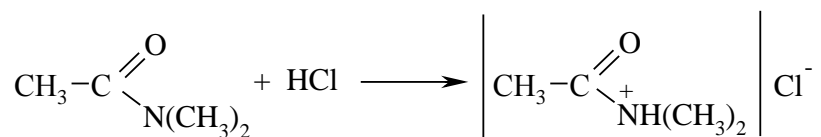


Строение. Вследствие частичной двоевязанности $\text{N}=\text{C}$ (мезомерный эффект) и, следовательно, затруднения свободного вращения вокруг связи $\text{C}(\text{O})-\text{N}$ амиды могут существовать в *цис*- и *транс*-формах:

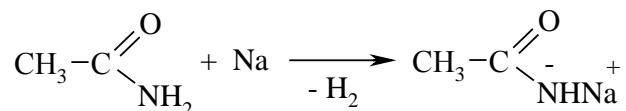


Свойства. Первичные и вторичные амиды могут проявлять слабые амфотерные свойства, а третичные – слабые основные. Так, с сильными минеральными кислотами они образуют непрочные легко гидролизующиеся соли. Основные свойства N-алкилзамещенных амидов выражены сильнее, чем у незамещенных. Например, N,N-диметилацетамид образует с HCl соль, устой-

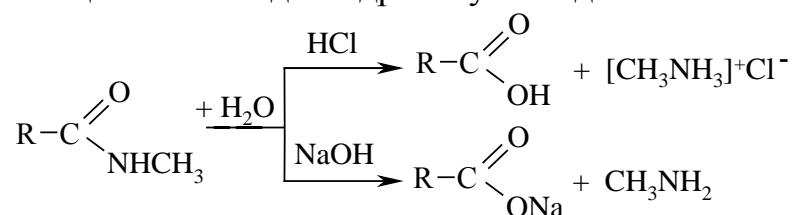
чивую в виде концентрированных водных растворов, а с HClO_4 и H_2PtCl_6 – прочные хорошо кристаллизующиеся соли.



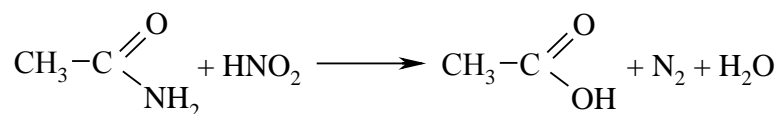
При взаимодействии со щелочными металлами у первичных и вторичных амидов атом водорода аминогруппы замещается металлом:



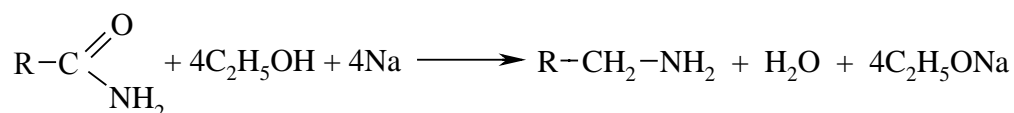
При кипячении с концентрированными водными растворами минеральных кислот или щелочей амиды гидролизуются до кислот:



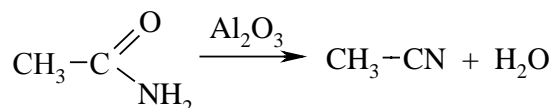
Под действием HNO_2 амиды легко дезаминируются с выделением азота:



Восстанавливаются амиды до аминов натрием в спиртовой среде, алюмогидридом Li или H_2 – над меднохромовыми катализаторами:

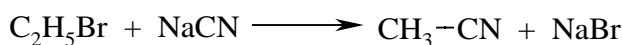


Для первичных амидов характерна реакция дегидратации до нитрилов под действием P_2O_5 , Al_2O_3 , SiO_2 , H_3PO_4 :



7. Нитрилы

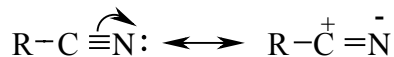
Нитрилы получают при действии алкилгалогенидов на соли синильной кислоты:



Кроме того нитрилы могут быть получены также при действии на незамещенные амиды сильных водоотнимающих средств.

Первый представитель ряда – *цианистый водород* HCN (формонитрил). Названия нитрилов образуются прибавлением суффикса -нитрил к корню соответствующей кислоты: CH₃CN – ацетонитрил, C₂H₅CN – пропионитрил, C₃H₇CN – бутиронитрил.

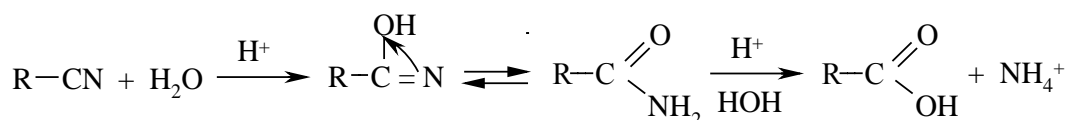
Электронное строение нитрилов может быть представлено с помощью резонансных структур:



В соответствии с этим нитрилы вступают в реакции с электрофилами (по атому азота) и нуклеофилами (по атому углерода). Они также образуют комплексы с солями металлов (например, CuCl, NiCl₂, SbCl₅, и др.) с участием неподеленной пары электронов атома азота. Благодаря ненасыщенности и легкой поляризуемости цианогруппа активирует связанный с ней органический радикал, например, облегчает диссоциацию связи C–H у α-углеродного атома, а благодаря незначительному стерическому эффекту обеспечивает легкость реакций присоединения по связи C≡N.

Нитрилы – еще более слабые основания, чем амиды. Это объясняется тем, что свободная пара электронов атома азота в нитриле занимает *sp*-орбиталь, в которой вклад глубоколежащей *s*-орбитали очень велик, и она мало доступна для протона.

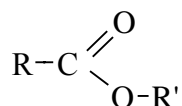
Наиболее важной реакцией нитрилов является их способность к гидролизу:



8. Сложные эфиры

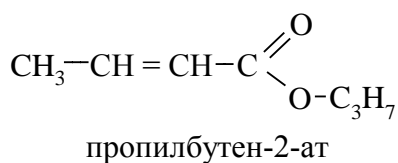
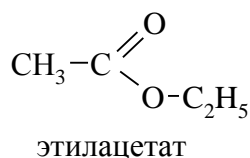
Среди функциональных производных карбоновых кислот особое место занимают *сложные эфиры* – производные кислот, у которых гидроксильная группа заменена на группу –OR.

Общая формула сложных эфиров карбоновых кислот:



где R и R' – углеводородные радикалы (в сложных эфирах муравьиной кислоты R – атом водорода).

Названия сложных эфиров производят от названия углеводородного радикала и названия кислоты, в котором вместо окончания *-овая* используют суффикс *-ат*, например:



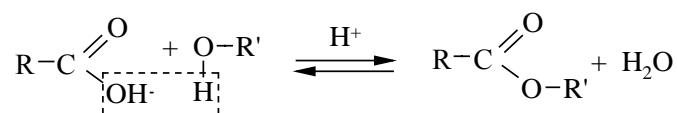
Для сложных эфиров характерны следующие виды *изомерии*:

1. Изомерия углеродной цепи начинается по кислотному остатку с бутановой кислоты, по спиртовому остатку – с пропилового спирта.
2. Изомерия положения сложноэфирной группировки. Этот вид изомерии начинается со сложных эфиров, в молекулах которых содержится не менее четырех атомов углерода, например этилацетат и метилпропионат.
3. Межклассовая изомерия, например, метилацетату изомерна пропановая кислота.

Для сложных эфиров, содержащих непредельную кислоту или непредельный спирт, возможны еще два вида изомерии: изомерия положения кратной связи и *цис*-, *транс*-изомерия.

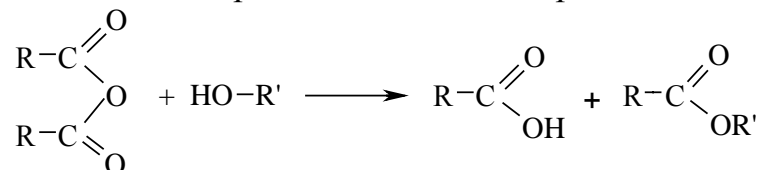
Существует три основных *метода синтеза* сложных эфиров карбоновых кислот.

1. *Реакция этерификации*. Спирты вступают в реакции с органическими кислотами, образуя сложные эфиры. Реакция обратима (обратный процесс – гидролиз сложных эфиров):

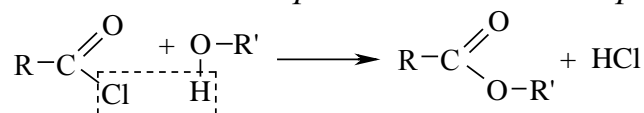


Реакционная способность одноатомных спиртов в этих реакциях убывает от первичных к третичным.

2. *Взаимодействием ангидридов кислот со спиртами*:

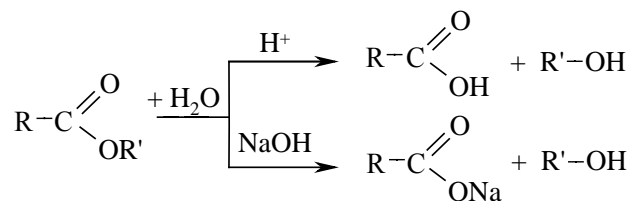


3. *Взаимодействием галогенангидридов кислот со спиртами*:

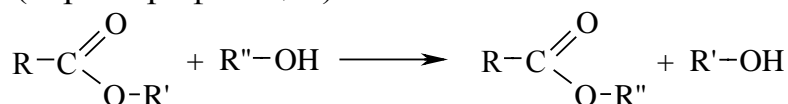


Свойства. Как и у всех производных карбоновых кислот, у сложных эфиров наиболее ярко выражены электрофильные свойства $\text{C}^{\delta+}$ карбоксильной группы, поэтому для них характерны реакции с нуклеофилами:

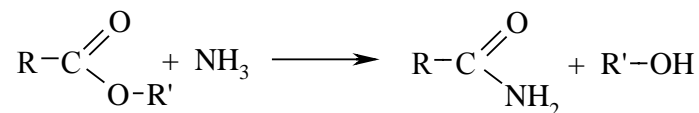
– *гидролиз*



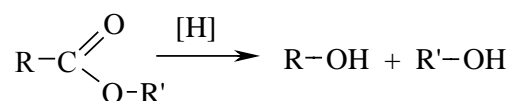
– *алкоголиз (перезэтерификация)*



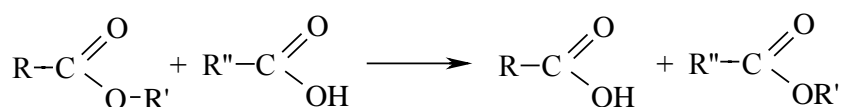
– амидирование



– восстановление



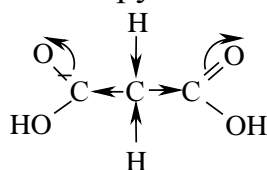
Хотя свободная электронная пара кислорода группы –ОН вступает в сопряжение с π -электронами связи $\text{C}=\text{O}$ (мезомерный эффект), все же у этого кислорода проявляются нуклеофильные свойства – реакции с электрофилами (ацидолиз):



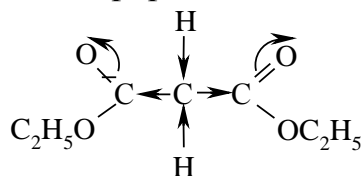
9. Синтезы на основе малонового эфира

Наиболее интересными свойствами среди сложных эфиров обладают малоновый и ацетоуксусный эфиры (см. тему «Монофункциональные производные арбоновых кислот»). В связи с этим они нашли широкое применение в органическом синтезе.

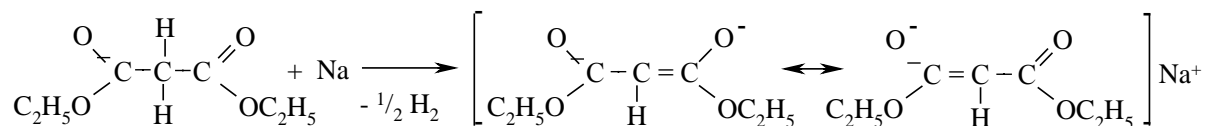
Малоновая кислота, помимо способности к декарбоксилированию, обнаруживает еще одну специфическую особенность, обусловленную электроноакцепторным влиянием карбоксильных групп. В малоновой кислоте высокой подвижностью обладают α -водородные атомы метиленовой группы. Поляризация $\text{C}-\text{H}$ -связей возрастает под действием отрицательного индуктивного эффекта соседних карбоксильных групп и мезомерного эффекта:



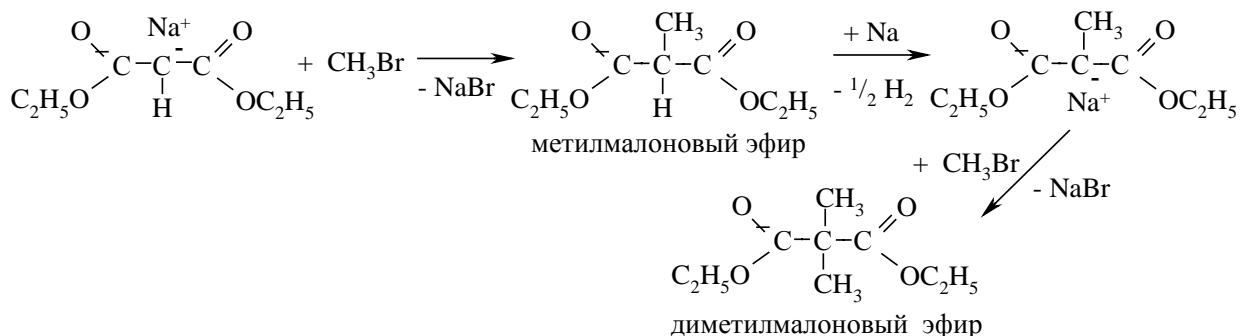
Водородные атомы настолько подвижны, что могут замещаться на металл. Однако со свободной кислотой это превращение невозможно, так как водородные атомы карбоксильных групп значительно подвижнее и замещаются в первую очередь. Заместить α -водородные атомы метиленовой группы на натрий возможно, лишь защитив карбоксильные группы от взаимодействия, что позволяет сделать полная этерификация малоновой кислоты. Чаще всего для этих целей используют диэтиловый эфир малоновой кислоты, который называют просто *малоновый эфир*:



Малоновый эфир при взаимодействии с натрием, отщепляя водород, образует натрий-малоновый эфир:



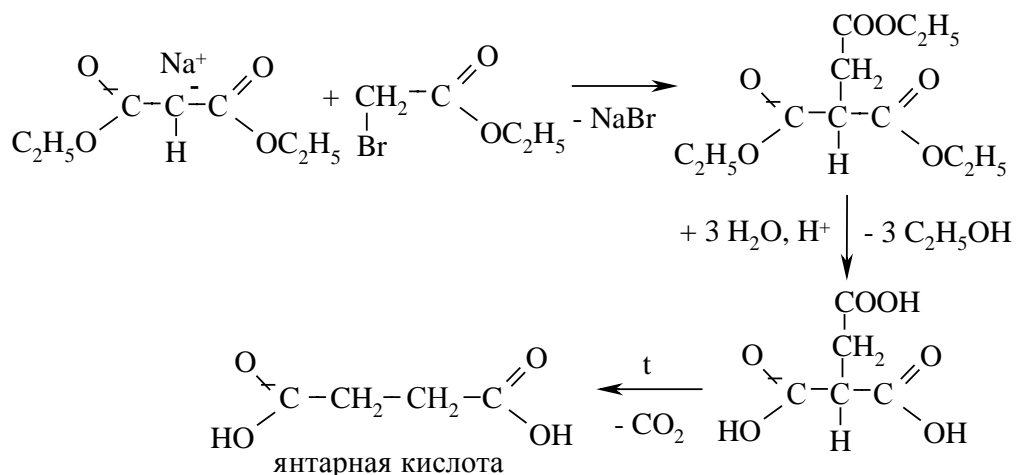
Na-Малоновый эфир как нуклеофил легко вступает во взаимодействие с разнообразными молекулами, содержащими электрофильный центр, например с галогеналканами, которые в ходе реакции нуклеофильного замещения вводят в малоновый эфир алкильный радикал (алкилирование):



Алкилирование можно продолжить, заместив еще один водород на натрий и подвергнув полученный Na-метилмалоновый эфир повторному алкилированию. Эти реакции в сочетании с возможностью декарбоксилирования свободной малоновой кислоты открывают широкие перспективы для синтеза разнообразных соединений и в первую очередь карбоновых кислот. Так, после гидролиза полученного диметилмалонового эфира и его последующего декарбоксилирования получают замещенную монокарбоновую кислоту:



Синтезы с малоновым эфиром легко планируются. Зная, что в конечном продукте от малоновой кислоты остается фрагмент $-\text{CH}_2-\text{COOH}$, подбирают алкилирующие агенты, содержащие радикалы необходимого строения и размера. С помощью малонового эфира можно синтезировать дикарбоновые кислоты. Для этого алкилирующий агент должен содержать карбоксильную группу, но не в свободном виде (иначе произойдет гидролиз Na-производного), а в форме эфира. Таким образом можно получить янтарную кислоту:



10. Применение производных карбоновых кислот

Сложные эфиры карбоновых кислот используются как растворители в производстве лаков (*этилацетат*), репелленты (*диметилфталат*), пластификаторы (*диоктилфталат*); для приготовления искусственных фруктовых эссенций, применяемых в кондитерской и парфюмерной промышленности, а также в производстве фруктовых напитков (*бензилацетат* – персиковая эссенция, *октилацетат* – апельсиновая, *этилбутаноат* – яблочная и т. д.). *Жиры* (сложные эфиры глицерина и высших жирных кислот) являются важнейшими продуктами питания, используются в производстве мыла, олифы, глицерина и высших карбоновых кислот. *Фосфолипиды* входят в состав клеточных мембран животных организмов. *Воски* являются защитным средством растений и строительным материалом у пчел, используются в косметике и медицине для приготовления мазей и лосьонов, а также для изготовления мастик, обувных кремов и высокосортных свечей. *Галогенангидриды* используются в химической промышленности в качестве синтонов для получения различных производных карбоновых кислот. *Ангидриды* карбоновых кислот используются в производстве сложных эфиров. *Уксусный ангидрид* является сырьем для получения ацетата целлюлозы, а фталевый ангидрид – в производстве глифталевых смол и красителей. *Амиды* используются в промышленности как растворители (диметилформамид), являются лекарственными препаратами (фенацетин – жаропонижающее средство), витаминами (никотинамид – витамин РР), заменителями сахара в диетическом питании и при заболеваниях сахарным диабетом (сахарин). Амидами являются белки и полиамидные синтетические волокна (нейлон – продукт поликонденсации адипиновой кислоты и гексаметилендиамина, капрон – ϵ -амино-капроновой кислоты).

Вопросы и упражнения

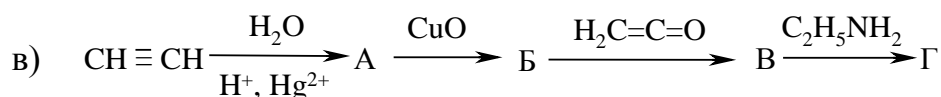
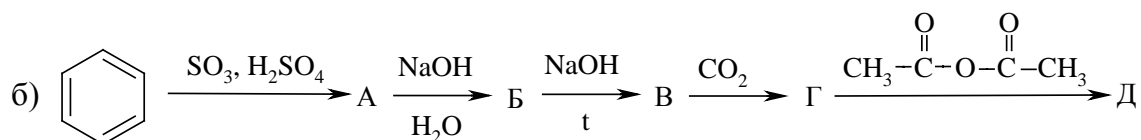
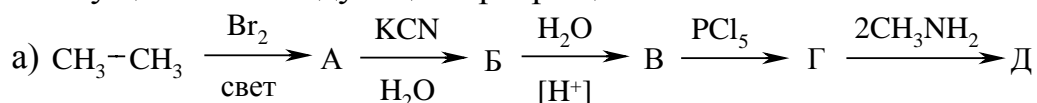
1. Получите из уксусной кислоты соответствующие амид, ангидрид, хлорангидрид, этиловый эфир, нитрил.

2. Напишите и назовите все возможные изомерные сложные эфиры следующего элементного состава: а) $C_8H_{16}O_2$; б) $C_8H_{14}O_2$.

3. Напишите и назовите все возможные изомерные амиды следующего элементного состава: а) $C_6H_{13}ON$; б) $C_7H_{15}ON$.

4. Расположите в ряд возрастания способности вступать в реакцию с водной щелочью следующие соединения: ацетамид, уксусный ангидрид, хлорангидрид уксусной кислоты, этилацетат.

5. Осуществите следующие превращения:



6. В чем особенность строения и химических свойств малонового эфира? Синтезы на основе малонового эфира.

7. Используя малоновый эфир и любые неорганические реагенты, получите: а) метилантарную кислоту; б) 2,3-диметилбутановую кислоту; в) пропановую кислоту; г) бутановую кислоту.

8. Напишите уравнения реакции кислотного гидролиза: а) изобутилового эфира пропионовой кислоты, б) бутилацетата, в) изоамилацетата. Назовите полученные соединения.

9. Напишите уравнения реакций этилацетата со следующими веществами: а) водный раствор гидроксида калия, б) водный раствор аммиака, в) пропанол-1, г) этилмагнийбромид, д) водород в присутствии меднохромового катализатора. Назовите полученные соединения.

10. Напишите схему реакций получения бензамида из толуола.

11. Какое соединение образуется при реакции щевелевой кислоты с аммиаком (1 моль) с последующим нагреванием полученного продукта? Напишите уравнения реакций и назовите полученное соединение.

Проверь себя

1. Сколько структурных изомеров амидов карбоновых кислот имеет соединение $C_5H_{11}ON$?

а) шестнадцать,

б) семнадцать,

в) восемнадцать,

г) девятнадцать.

рические изомеры?

- а) десять,

- б) одиннадцать,

- в) двенадцать,

- г) тринадцать.

НОВОЙ КИСЛОТЫ И МЕТИЛЭТИЛАМИНА?

- а) этиловый эфир пропионовой кислоты,

- б) N-метил-N-этилпропионамид,

- в) амид пропионовой кислоты,

- г) N-метилпропионамид.

Кислоты из соответствующей кислоты?

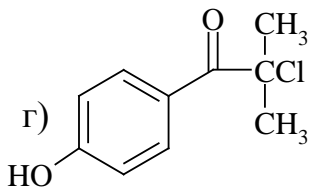
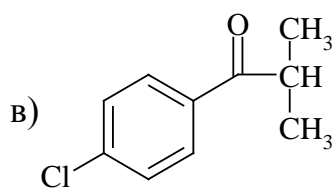
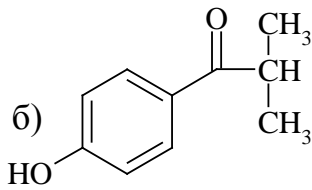
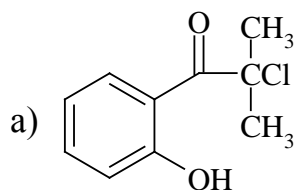
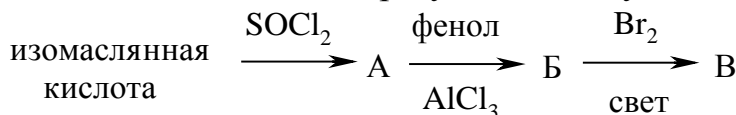
- a) PCl_5 ,

- 6)
- Br_2
- .

- B) PBr_3 ,

- г) HBr.

5. Какое соединение образуется в следующей цепочке превращений?



Тема 11. Монофункциональные производные карбоновых кислот

- ## 1. Галоген- и гидроксикарбоновые кислоты.

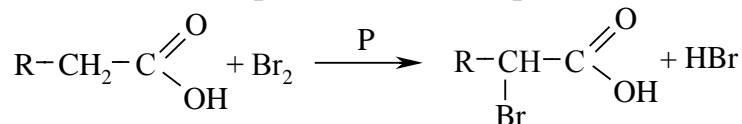
- ## 2. Оксокислоты.

- ### 3. АМИНОКИСЛОТЫ.

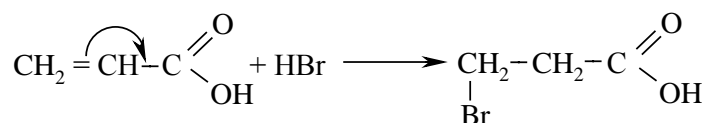
- #### 4. Применение монофункциональных производных карбоновых кислот.

1. Галоген- и гидроксикарбоновые кислоты

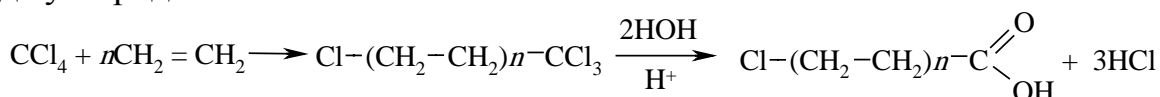
Галогензамещенные кислоты. Карбоксильная группа за счет отрицательного индуктивного эффекта увеличивает подвижность α -водородных атомов молекулы, поэтому появляется возможность получать α -галогензамещенных карбоновых кислот прямым галогенированием:



Для получения β -галогензамещенных кислот используют α , β -ненасыщенные кислоты:

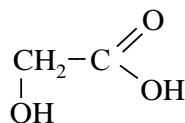


ω -Замещенные кислоты получают теломеризацией этилена и тетрахлорида углерода:

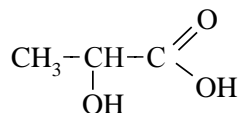


Оксикислоты характеризуются наличием в молекуле кроме карбоксильной еще гидроксильной группы $-\text{OH}$, их общая формула $\text{R}(\text{OH})_n(\text{COOH})$. Формально простейшей оксикислотой будет хорошо известная неорганическая угольная кислота (оксометановая кислота). Поскольку функции двух OH -групп, связанных с одним атомом углерода, одинаковы, то любая из них может входить в карбоксильную группировку и диссоциировать по механизму двухосновной кислоты.

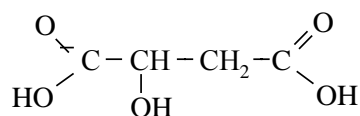
Наиболее важными из оксикислот, участвующих в процессах жизнедеятельности, являются:



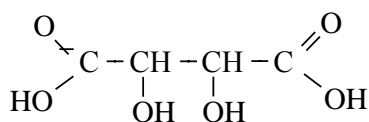
гликолевая (оксиэтановая кислота)



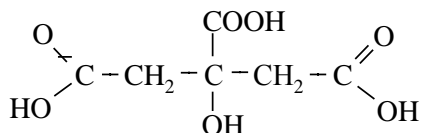
молочная (2-окси-этанкарбоновая, 2-оксипропановая кислота, оксипропионовая кислота)



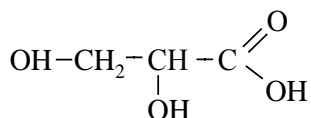
яблочная (2-окси-1,2-этандикарбоновая кислота, оксиянтарная кислота)



винная (1,2-диокси-1,2-этандикарбоновая кислота,
диоксиянтарная кислота)



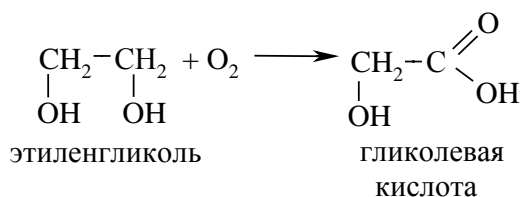
лимонная (2-окси-1,2,3-пропантрикарбоновая кислота)



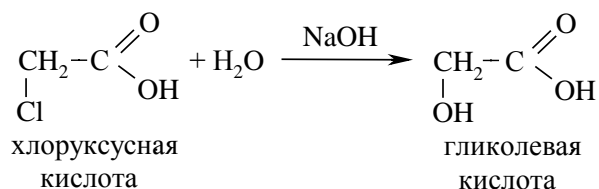
глицериновая (1,2-этандиокарбоновая кислота)

Присутствие в *гидроксикислотах* (или *оксикислотах*) гидроксильной и карбоксильной групп одновременно дает возможность получать эти соединения как из спиртов, так и из кислот:

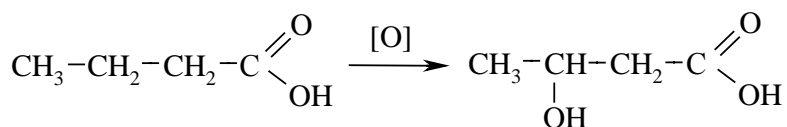
– *окисление гликолей*



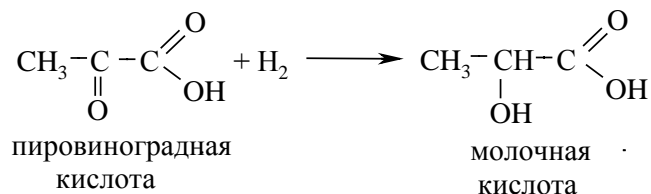
– *замещение галогена на гидроксильную группу* в соответствующие галогензамещенных кислотах



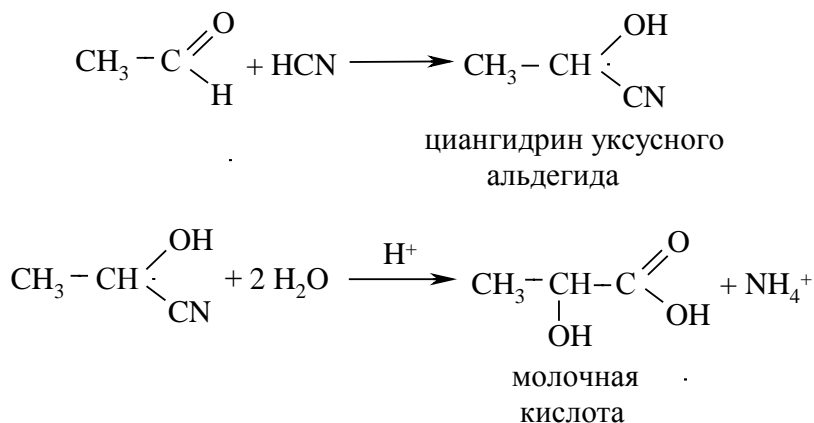
– *ферментативное окисление предельных кислот в β -положение*



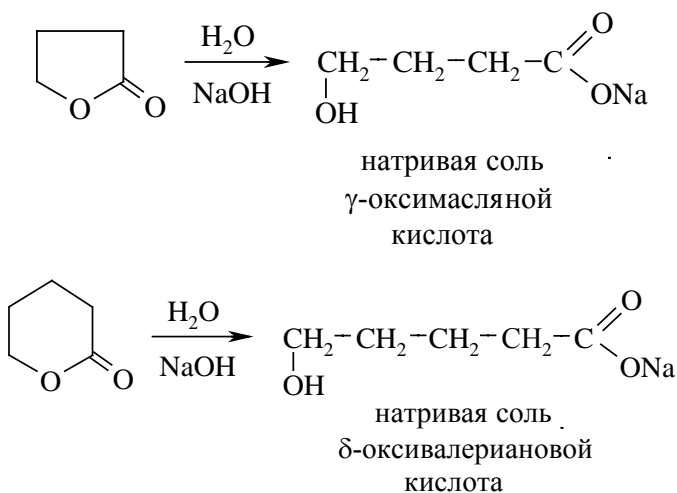
– *восстановление соответствующих оксокислот*



Кроме того, оксикислоты можно получать из карбонильных соединений. Так альдегиды и кетоны способны присоединять синильную кислоту, в результате чего образуются циангидрин, при омылении которых легко получаются α -оксикислоты:

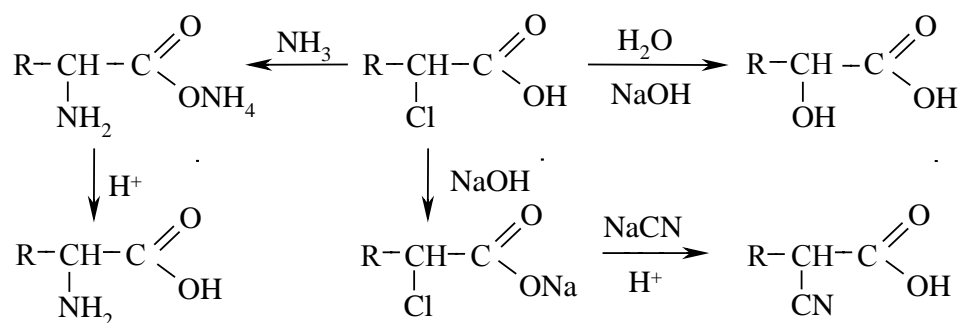


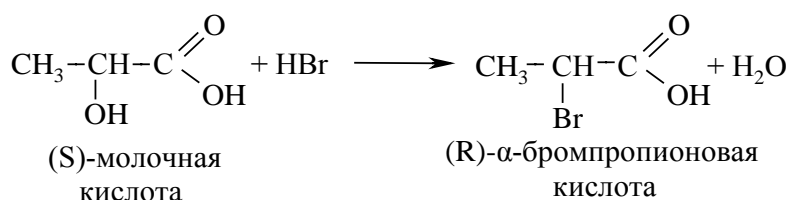
γ - И δ -гидроксикислоты получают гидролизом соответствующих лактонов:



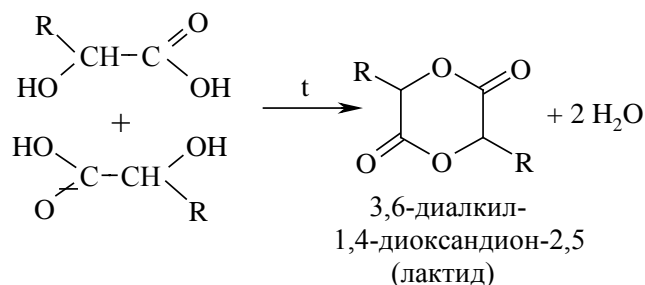
Свойства галоген- и гидроксикарбоновых кислот зависят от положения соответственно галогена или гидроксигруппы по отношению к карбоксильной, при чем однотипные по положению заместителя галоген- и оксикислоты обладают близкими свойствами.

α -Галоген- и α -гидроксикарбоновые кислоты отличаются подвижностью заместителя (Hal, OH) в реакциях нуклеофильного замещения:

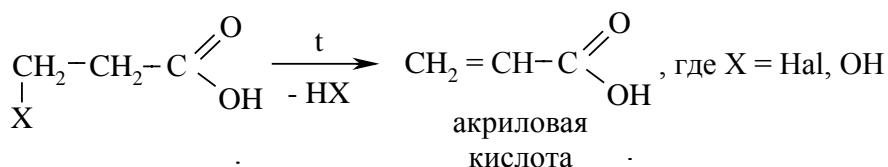




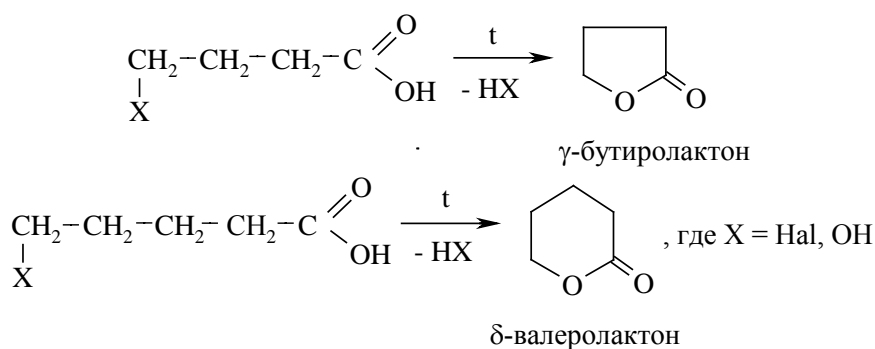
Помимо этого, α -гидроксикарбоновые кислоты при нагревании отщепляют воду с образованием циклических сложных эфиров – *лактидов*:



β -Галоген- и β -гидроксикарбоновые кислоты легко отщепляют при нагревании HNaI или H_2O , образуя α , β -непредельные карбоновые кислоты:

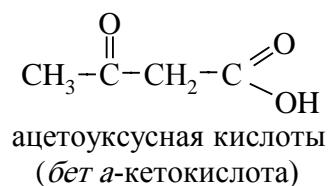
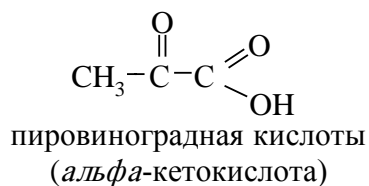
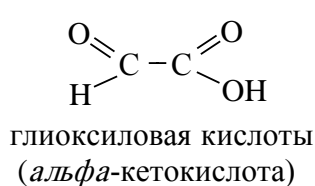


γ , δ -Галоген- и γ , δ -гидроксикарбоновые кислоты легко превращаются в лактоны (циклические сложные эфиры):

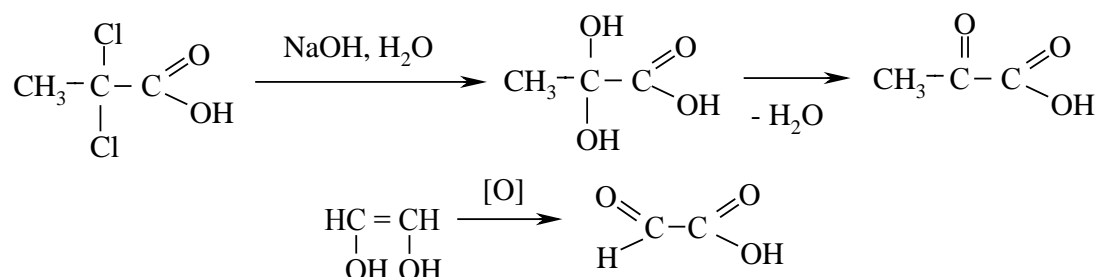


2. Оксокислоты

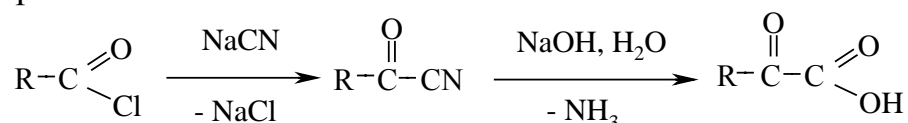
Оксокислоты (кетокислоты) – соединения, молекула которых содержит карбоксильную и карбонильную группы. В зависимости от того, как удалены друг от друга эти функциональные группы, оксокислоты классифицируют на α , β , γ и т. д.:



Получают кислоты либо из дигалогензамещенных карбоновых кислот, либо мягким окислением двухатомных спиртов:

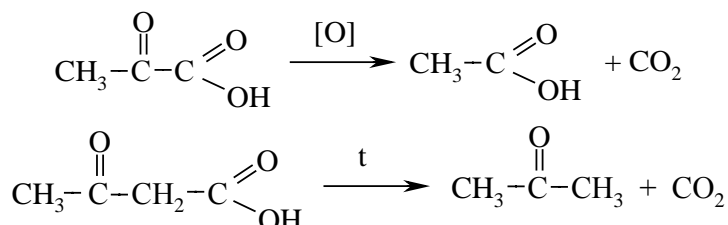


Удобным синтезом α -кетокислот является взаимодействие галогенангидрида соответствующей кислоты с цианидом натрия и последующий гидролиз кетонитрила:

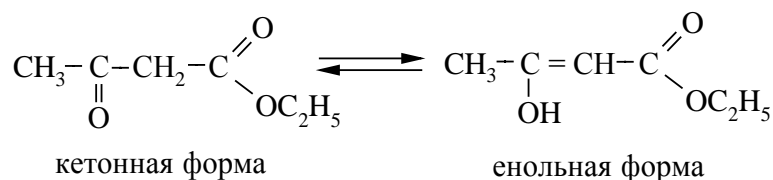


Кетокислоты проявляют как свойства, характерные для карбонильных соединений, так и свойства, связанные с наличием карбоксильной группы. Надо отметить, что наличие кетогруппы усиливает кислотные свойства кислот, так как оттягивает электронную плотность с карбонильной группы. Чем дальше друг от друга находятся эти функциональные группы, тем менее выражено их взаимное влияние друг на друга.

Особенностью α - и β -кетокислот является их неустойчивость к окислению и нагреванию:

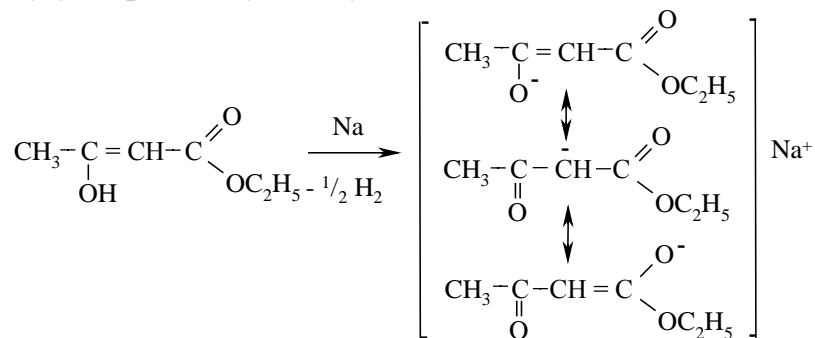


Синтезы с ацетоуксусным эфиром. Интересная особенность химического поведения ацетоуксусного эфира состоит в том, что в одних реакциях он ведет себя как кетон, а в других – как непредельный спирт. Эта необычайная двойственная реакционная способность объясняется тем, что ацетоуксусный эфир представляет собой смесь двух таутомерных форм (кетонной и енольной), самопроизвольно переходящих друг в друга:

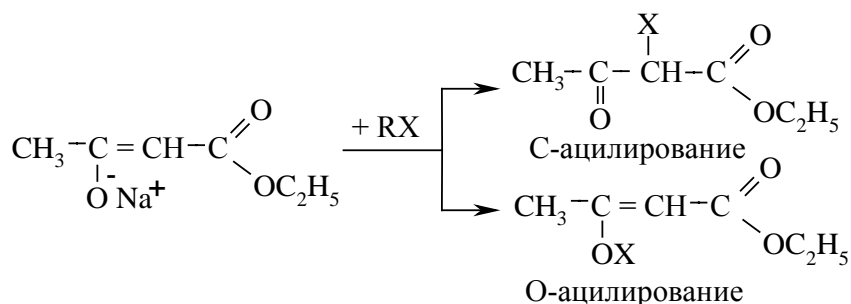


Ацетоуксусный эфир широко используется в органическом синтезе. С его помощью можно синтезировать кетоны, модифицировать эфир с образованием различных производных. Целый ряд дополнительных возможностей для синтеза обеспечивают еноляты ацетоуксусного эфира, которые способны

подвергаться алкилированию и ацилированию с образованием разнообразных замещенных ацетоуксусного эфира. Но в отличие от натриймалонового эфира эти реакции могут протекать как по атому гидроксильного кислорода, так и по соседнему углеродному атому:



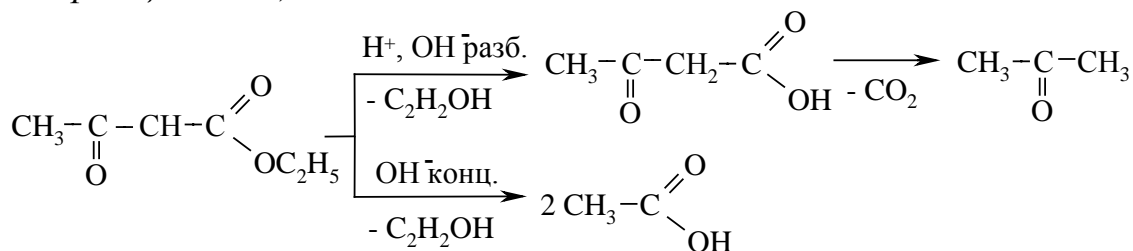
Как показывают исследования, механизм этих реакций бимолекулярный (S_N2), где в качестве нуклеофила выступает енолят-ион:



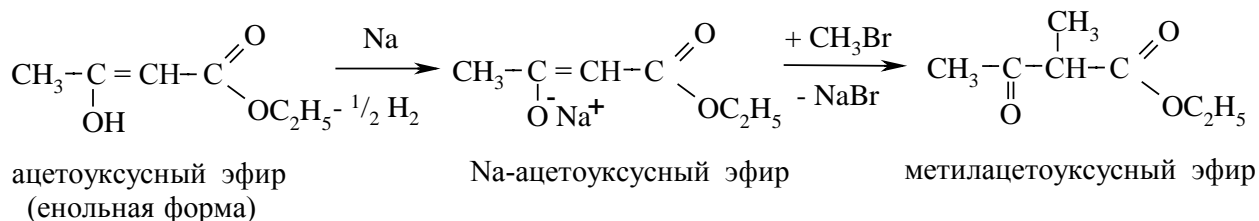
Направление замещения определяется несколькими факторами. Наиболее важным является природа реагента R–X. Чем более мягкой кислотой будет уходящая группа X, тем легче будет идти реакция по мягкому реакционному центру – атому углерода. Это и происходит при алкилировании енолят-аниона алкил-иодидами и – бромидами.

Возможности применения ацетоуксусного эфира в синтезах разнообразных продуктов расширяются благодаря его способности подвергаться расщеплению в двух направлениях:

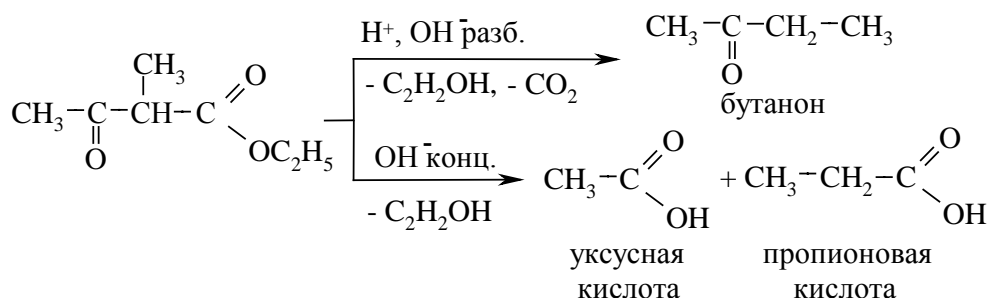
- при нагревании с разбавленными растворами щелочей или кислот происходит распад образующейся после гидролиза ацетоуксусной кислоты с образованием кетонов (*кетонное расщепление*);
- обработка концентрированными растворами щелочей приводит к образованию из ацетоуксусного эфира двух молекул уксусной кислоты (*кислотное расщепление*):



Пример синтеза с использованием ацетоуксусного эфира:

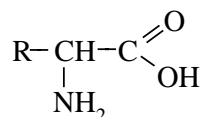


Замещенный ацетоуксусный эфир можно подвергнуть дальнейшей обработке, получив диалкилпроизводное, последующее расщепление которого приводит к образованию кетона или другой кислоты:



3. Аминокислоты

Аминокислоты – органические соединения, в молекуле которых одновременно содержатся карбоксильные и аминные группы. Аминокислоты могут рассматриваться как производные карбоновых кислот, в которых один или несколько атомов водорода заменены на аминные группы.



В зависимости от положения аминогруппы относительно карбоксильной различают аминокислоты: α -, β -, γ - и т. д. (табл. 15).

Таблица 15

Номенклатура аминокислот

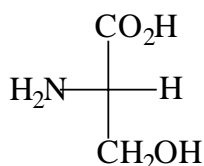
Формула	Номенклатура		
	тривиальная	рациональная	систематическая
1	2	3	4
$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	Глицин	Аминоуксусная кислота	Аминоэтановая кислота
$\text{CH}_3-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	Аланин	α -Аминопропионовая кислота	2-Аминопропановая кислота
$\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}_2}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	β -Аланин	β -Аминопропионовая кислота	3-Аминопропановая кислота
$\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}_2}-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$	—	γ -Аминомасляная кислота	4-Аминобутановая кислота
1	2	3	4

$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	—	α -Аминомасляная кислота	2-Аминобутановая кислота
$\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{COOH}$	—	α -Аминоизомасляная кислота	2-Амино-2-метилпропановая кислота
$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	Лизин	α,ϵ -Диаминокапроновая кислота	2,6-Диаминогексановая кислота

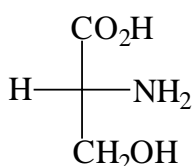
Аминокислоты *называют* обычно как замещенные соответствующих карбоновых кислот, обозначая положение аминогруппы буквами греческого алфавита. Для простейших аминокислот обычно применяются тривиальные названия (глицин, аланин, изолейцин и т. д.).

Изомерия аминокислот связана с расположением функциональных групп и со строением углеводородного скелета. Молекула аминокислоты может содержать одну или несколько карбоксильных групп и в соответствии с этим аминокислоты различаются по основности. Также в молекуле аминокислоты может находиться разное количество аминогрупп.

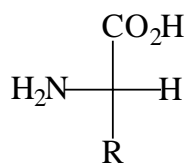
В природе наиболее часто встречаются α -аминокислоты. Было доказано, что почти все природные α -аминокислоты обладают одной и той же относительной конфигурацией при α -углеродном атоме. α -Углеродному атому (-)-серина была условно приписана *L*-конфигурация, а α -углеродному атому (+)-серина – *D*-конфигурация. При этом, если проекция α -аминокислоты по Фишеру написана так, что карбоксильная группа расположена сверху, а R – внизу, у *L*-аминокислоты аминогруппа будет находиться слева, а у *D*-аминокислоты – справа. Схема Фишера для определения конфигурации аминокислоты применима ко всем α -аминокислотам, обладающим хиральным α -углеродным атомом.



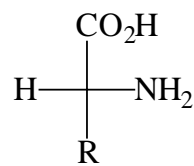
L-(-)-серин



D-(+)-серин



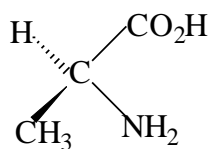
L-аминокислота
(любая)



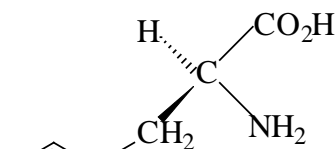
D-аминокислота
(любая)

Таким образом, *L*-аминокислота может быть правовращающей (+) или левовращающей (–) в зависимости от природы радикала. Подавляющее большинство α -аминокислот, встречающихся в природе, относится к *L*-ряду. Их *энантиоморфы*, т. е. *D*-аминокислоты, синтезируются только микроорганизмами и называются «*неприродными*» аминокислотами.

Согласно номенклатуре (R, S), большинство «природных» или L-аминокислот имеет S-конфигурацию.

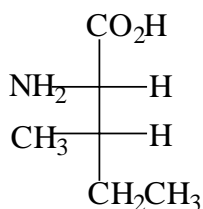


(S)-аланин

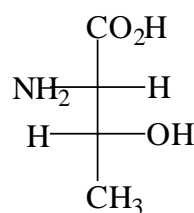


(S)-фенилаланин

L-Изолейцин и L-треонин, содержащие по два хиральных центра в молекуле, могут быть любыми членами пары диастереомеров в зависимости от конфигурации при β -углеродном атоме. Ниже приводятся правильные абсолютные конфигурации этих аминокислот.



L-изолейцин

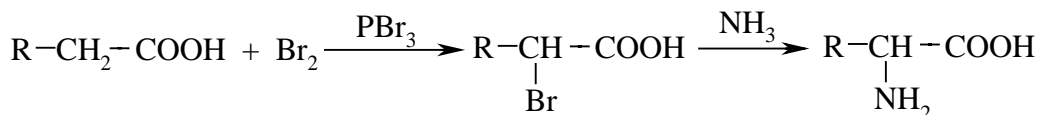


L-треонин

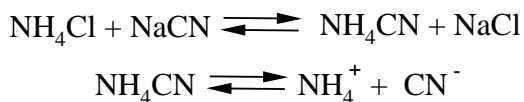
Существует несколько *способов получения α -аминокислот*:

1. *Гидролизом белков* можно получить около 25 аминокислот, но полученную смесь трудно разделить. Обычно одна или две кислоты получаются в значительно бóльших количествах, чем остальные, и эти кислоты удается выделить довольно легко – с помощью ионообменных смол.

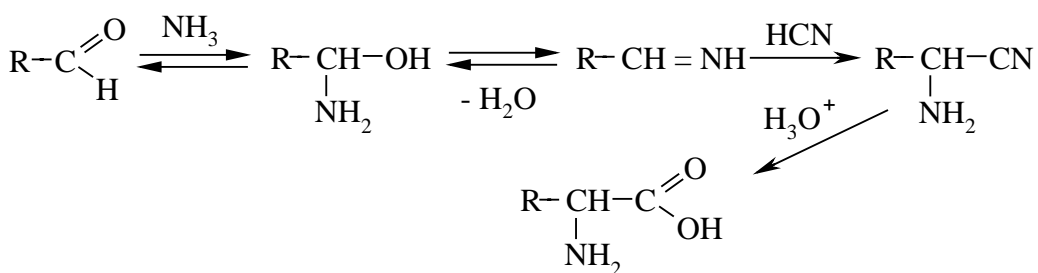
2. *Из галогензамещенных кислот*. Один из наиболее распространенных методов синтеза α -аминокислот заключается в аммонолизе α -галогензамещенной кислоты, которую обычно получают по *реакции Геля – Фольгарда – Зелинского*:



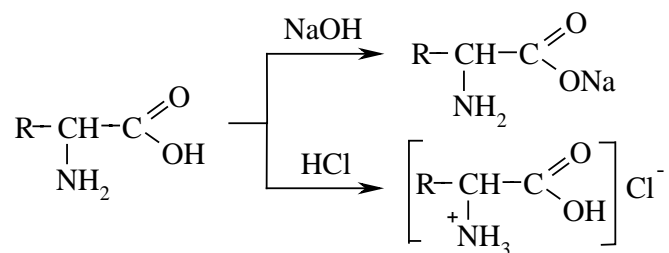
3. *Из карбонильных соединений (синтез Штреккера)*. Синтез α -аминокислот по Штреккеру состоит в реакции карбонильного соединения со смесью хлорида аммония и цианистого натрия (это усовершенствование метода предложено Н. Д. Зелинским и Г. Л. Стадниковым).



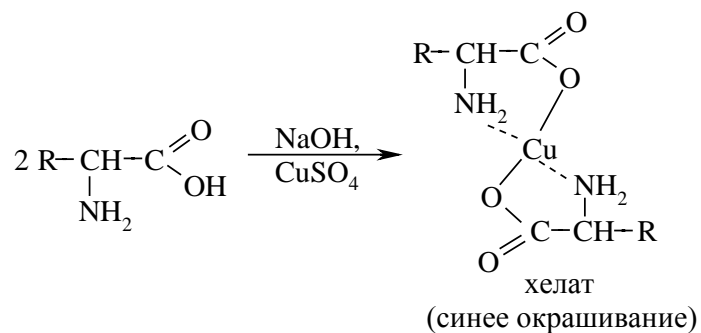
Реакции присоединения-отщепления с участием аммиака и карбонильного соединения дают имин, который реагирует с цианистым водородом, образуя α -аминонитрил. В результате его гидролиза образуется α -аминокислота.



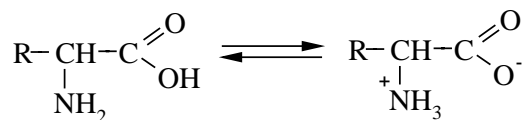
Общие химические свойства аминокислот. Аминокислоты могут проявлять как *кислотные свойства*, обусловленные наличием в их молекулах карбоксильной группы $-\text{COOH}$, так и *основные свойства*, обусловленные аминогруппой $-\text{NH}_2$. Поэтому α -аминокислоты образуют соли как со щелочами, так и кислотами:



С катионами тяжелых металлов α -аминокислоты как бифункциональные соединения образуют внутрикомплексные соли. Со свежеприготовленным гидроксидом меди (II) в мягких условиях получают хорошо кристаллизующиеся хелаты меди (II) синего цвета.

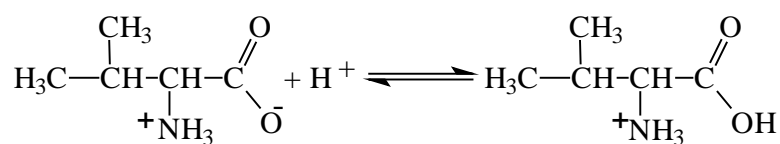


Ионное строение свободных аминокислот обуславливает некоторые их особенности: высокую температуру плавления (выше 200 °С), нелетучесть, растворимость в воде и нерастворимость в неполярных органических растворителях. *Цвиттер-ион* называют молекулу аминокислоты, в которой аминогруппа представлена в виде $-\text{NH}_3^+$, а карбоксигруппа – в виде $-\text{COO}^-$:

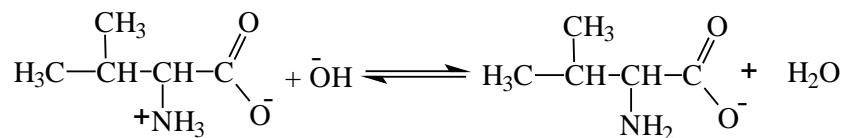


Такая молекула обладает значительным дипольным моментом при нулевом суммарном заряде. Именно из таких молекул построены кристаллы большинства аминокислот. Некоторые аминокислоты имеют несколько аминогрупп и карбоксильных групп. Для этих аминокислот трудно говорить о каком-то конкретном цвиттер-ионе.

Взаимодействие диполярного иона с кислотой можно выразить следующей схемой:

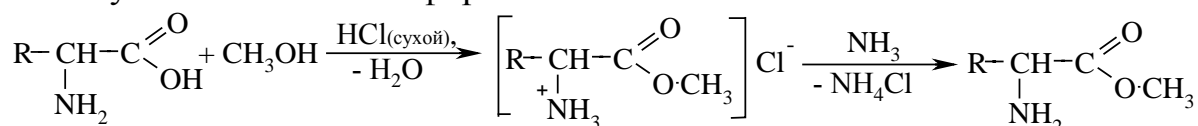


Превращение диполярного иона в щелочной среде:

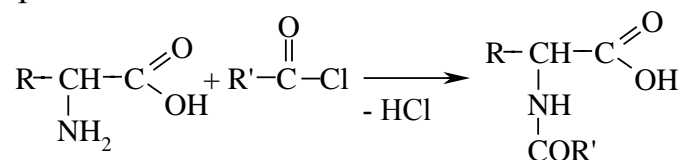


α -Аминокислоты как гетерофункциональные соединения вступают в реакции, характерные для карбоксильной группы (образование эфиров, галогенангидридов) и аминогруппы (образование N-ацильных производных при ацилировании галогенангидридами или ангидридами, образование оснований Шиффа при взаимодействии α -аминокислот с альдегидами).

Образование эфиров. При этерификации α -аминокислот со спиртами в присутствии кислотного катализатора (газообразный HCl) с хорошим выходом получают сложные эфиры.

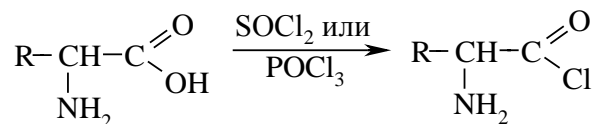


Образование N-ацильных производных при ацилировании галогенангидридами или ангидридами

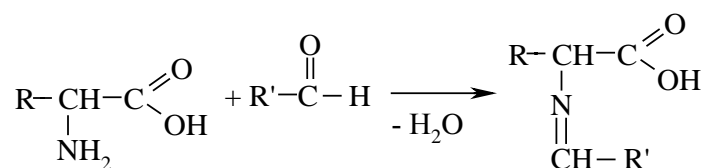


N-ацилпроизводные легко гидролизуются с высвобождением исходной α -аминокислоты. Поэтому реакция ацилирования широко используется для защиты аминогруппы.

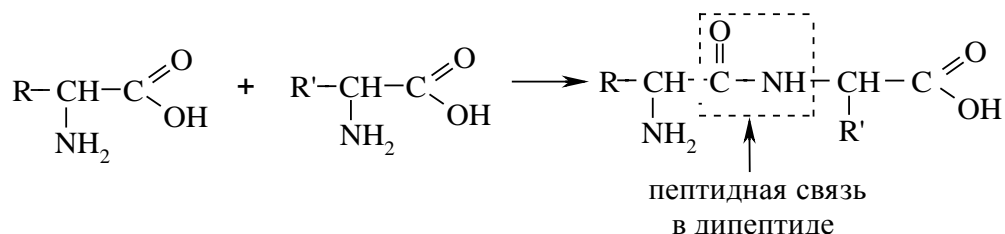
Образование галогенангидридов:



Образование оснований Шиффа. При взаимодействии α -аминокислот с альдегидами образуются замещенные имины (основания Шиффа) через стадию образования карбиноламинов:



Важной особенностью аминокислот является их способность к *поликонденсации*, приводящей к образованию полиамидов, в том числе *пептидов*, белков и нейлона:



Аминокислоты обычно могут вступать во все реакции, характерные для карбоновых кислот и аминов.

4. Применение монофункциональных производных карбоновых кислот

Водный раствор *гликолевой кислоты* является в высшей степени многофункциональным продуктом, применяемым в домашнем хозяйстве, промышленности, в производстве чистящих средств для электроники, для автомобильных присадок для смазочных масел, для нефтяных и водозаборных скважин; контролирует pH, используется в производстве химических полупродуктов. *Молочная кислота* является пищевой добавкой (E-270). Применяется молочная кислота в консервной, мясоперерабатывающей, рыбной, молокоперерабатывающей, масложировой и других отраслях пищевой промышленности. Молочная кислота находит применение и в сельском хозяйстве для приготовления и консервирования кормов; в ветеринарии как препарат, обладающий антисептическим и противобродильным действием. *Винная кислота* (пищевая добавка E334) – широко используется в качестве регулятора кислотности при производстве консервов, джема, желе и различных кондитерских изделий, добавляется при изготовлении напитков и столовых вод. *Пировиноградная кислота* (ПВК) играет центральную роль в энергетическом метаболизме организма. ПВК используют в медицине для снижения веса тела, снижения содержания липидов и холестерина, а также в качестве потенциального антиоксиданта и снижения уровня свободных радикалов.

Аминокислоты находят широкое применение в качестве пищевых добавок. Например, лизином, триптофаном, треонином и метионином обогащают корма сельскохозяйственных животных, добавление натриевой соли глутаминовой кислоты (глутамата натрия) придает ряду продуктов мясной вкус. В смеси или отдельно аминокислоты применяют в медицине, в том числе при нарушениях обмена веществ и заболеваниях органов пищеварения, при некоторых заболеваниях центральной нервной системы. Аминокислоты используются при изготовлении лекарственных препаратов, красителей, в парфюмерной промышленности, в производстве моющих средств, синтетических волокон и пленки и т. д. Для хозяйственных и медицинских нужд аминокислоты получают с помощью микроорганизмов путем так называемого микробиологического синтеза (лизин, триптофан, треонин); их выделяют

также из гидролизатов природных белков (пролин, цистеин, аргинин, гистидин). Но наиболее перспективны смешанные способы получения, совмещающие методы химического синтеза и использование ферментов.

Вопросы и задания

1. Напишите и назовите все возможные изомеры (структурные, оптические) для соединений со следующей молекулярной формулой а) $C_5H_{10}ClCOOH$; б) $C_5H_{10}(OH)COOH$.

2. Получите всеми возможными способами: хлоруксусную кислоту, оксиуксусную кислоту, 2-хлорпропановую кислоту, 2-оксипропановую кислоту, 3-хлорпропановую кислоту, 3-оксипропановую кислоту.

3. Осуществите следующие превращения:

а) метан \rightarrow бромуксусная кислота;

б) этан \rightarrow молочная кислота;

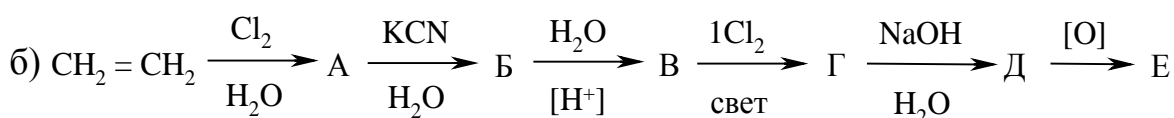
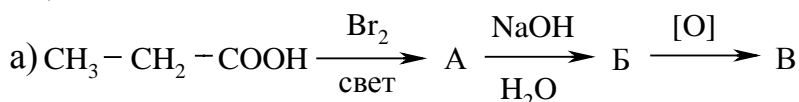
в) 2-хлорпропановая кислота \rightarrow 3-хлорпропановая кислота.

4. На примере α , β , γ -оксибутановых кислот охарактеризуйте их отличительные химические свойства.

5. Напишите и назовите все возможные изомеры для 2,3-диоксиксантиновой кислоты.

6. Получите всеми возможными способами: а) пировиноградную кислоту; б) ацетоуксусную кислоту; в) щавелевоуксусную кислоту; г) кетоглутаровую кислоту.

7. С помощью уравнений реакций осуществите следующие цепочки превращений:



8. В чем выражаются особые свойства ацетоуксусной кислоты?

9. Какие реакции используются в синтезе на основе ацетоуксусного эфира?

10. Используя ацетоуксусный эфир, любые органические и неорганические реагенты, получите: а) пропионовую кислоту; б) метилпропионовую кислоту; в) бутанон; г) метилбутанон.

11. Предложите способы синтеза следующих аминокислот: а) α -аминофенилуксусная, б) 3-амино-2-метилпропионовая, в) аспарагиновая, г) β -аминомасляная.

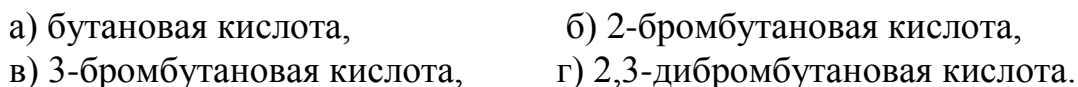
12. Напишите схемы реакций, с помощью которых аланин и аспарагиновая кислота могут быть превращены в функциональные производные по карбоксильной и аминогруппам.

14. Напишите уравнения реакций, доказывающие амфотерный характер аминокислот. Почему аминокислоты не изменяют цвета индикатора?

1. Сколько структурных изомеров класса карбоновых кислот с 6 и 5 углеродными атомами в основной цепи имеет соединение $C_5H_{10}ClCOOH$?

2. Сколько оптических изомеров класса карбоновых кислот с 5 углеродными атомами в основной цепи имеет соединение $C_5H_{10}ClCOOH$?

3. Какая кислота получится в результате следующей цепочки превращений?


$$\text{кротоновый альдегид} \xrightarrow[\text{[H}^+]{\text{HCl}} \text{A} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{NaOH}} \text{Б} \xrightarrow{\text{Cu}} \text{В} \xrightarrow{\text{t}} \text{Г}$$

- а) ацетоуксусная кислота, б) ацетон,
в) 2-оксобутановая кислота, г) бутанон.

а) только щелочными,
б) амфотерными,
в) только кислотными,
г) только окислительными.

1. Классификация, номенклатура и изомерия гетероциклов.
2. Нахождение гетероциклических соединений в природе.

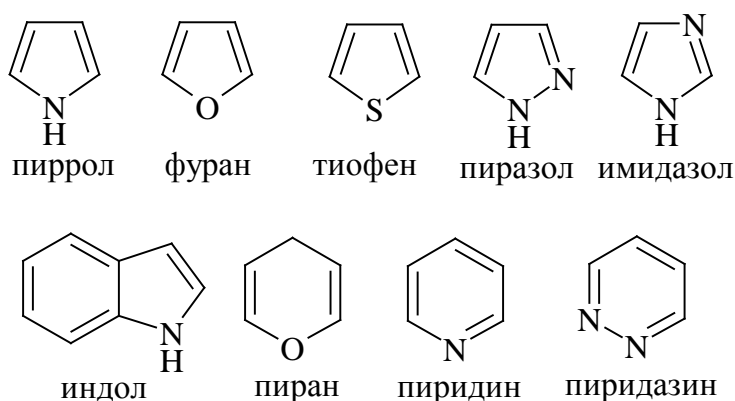
3. Пятичленные гетероциклы с одним гетероатомом.
4. Шестичленные гетероциклические соединения с одним гетероатомом. Пиридин.
5. Конденсированные гетероциклы. Индол. Хинолин.
6. Практическое значение гетероциклических соединений.

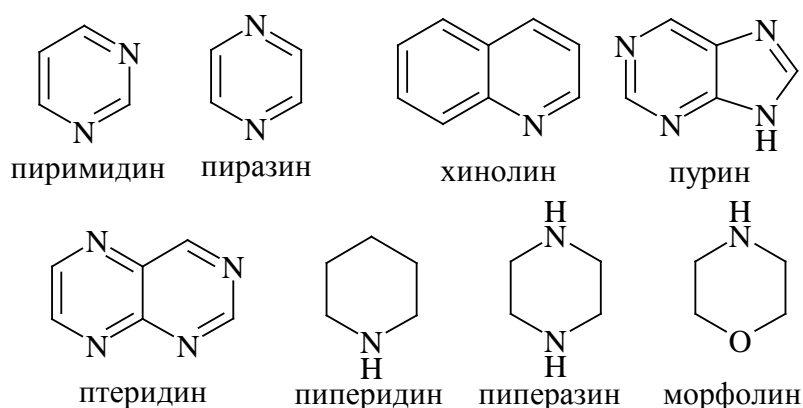
Гетероциклические соединения – это циклические соединения, циклы которых построены не только из атомов углерода, но содержат также атомы других элементов (гетероатомы). Обычно гетероатомами являются азот, кислород, сера, фосфор, кремний. Гетероциклические соединения – наиболее многочисленный класс органических соединений. Они играют большую роль в жизнедеятельности растительных и животных организмов.

1. Номенклатура, классификация и изомерия гетероциклов

Номенклатура. В настоящее время для гетероциклических соединений используют тривиальные названия для ограниченного числа гетероциклов и систематические названия для большинства гетероциклов, основанные на использовании стандартных префиксов и корней слов. За основу тривиальных названий принимают либо источник этого соединения, либо одно из его характерных свойств. Как правило, тривиальные названия не содержат информации о структуре, и от них постепенно отказываются.

В настоящее время около 60 тривиальных и полутривиальных названий приняты номенклатурой IUPAC. Ниже приведены общеупотребительные тривиальные названия некоторых гетероциклических соединений.





По систематической номенклатуре Ганча – Видмана название гетероцикла строится путем объединения префикса, обозначающего гетероатом, и корня, указывающего на размер цикла и на то, насыщен он или нет. Приняты следующие префиксы: *туа-* – S, *аза-* – N, *фосфа-* – P, *сила-* – Si. Корни, указывающие на размер цикла и насыщенность, приведены в таблице 16.

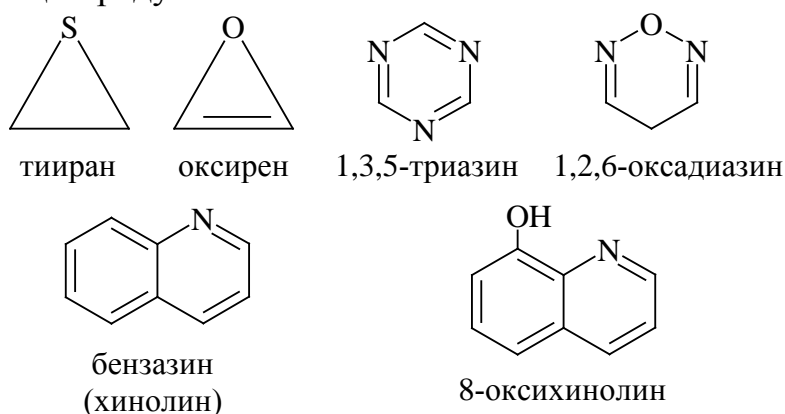
Таблица 16

Корни слов в системе Ганча – Видмана

Размер цикла	Ненасыщенные циклы	Насыщенные циклы
3	ирен (ирин)	иран (иридин)
4	ет	етан (етидин)
5	ол	олан (олидин)
6	ин	ипан
7	епин	епан

В скобках указаны корни для азотсодержащих гетероциклов.

Два или более гетероатома одного типа обозначают приставками ди-, три- и т. д. Если в молекуле гетероцикла имеются два или более различных гетероатомов, префиксы перечисляются в порядке старшинства, которое изменяется в следующем ряду: O > S > Se > Te > N > P.



Классификация гетероциклических соединений. Существует несколько типов классификаций гетероциклических соединений.

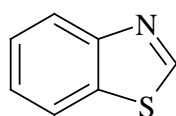
1. *По размеру кольца.* К макрогетероциклам относятся краун-эфир, циклы которых могут состоять из 30 атомов.

2. *По числу гетероатомов в цикле.* Гетероатомы в цикле могут быть одинаковыми или разными.

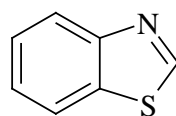
3. *По степени ненасыщенности.* Насыщенные, частично ненасыщенные, полностью ненасыщенные.

4. *По ароматичности:* ароматические и неароматические. Ароматические гетероциклы подразделяются на р-избыточные (фуран, тиофен, пиррол), р-амфотерные (имидазол, пиразол) и р-дефицитные (пиридин, пиримидин). Некоторые ароматические гетероциклы могут содержать в кольце заряд.

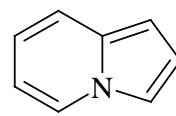
5. *По числу ядер* гетероциклы могут быть одно- и многоядерные. Многоядерные могут быть бензоконденсированные (бензтиазол), конденсированные с двумя и более гетероциклами (триазоло[4,5-b]-пиридин), с мостиковым атомом азота (индолизин), многоядерные с изолированными гетероциклами (2,2-бипиридил).



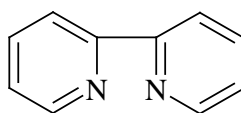
бенздиазол



триазоло[4,5-b]пиридин

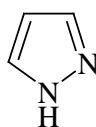


бенздиазол

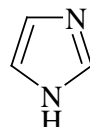


2,2-бипиридил

Изомерия. Гетероциклическим соединениям с двумя или более гетероатомами свойственна структурная изомерия положения гетероатомов. Так, например, диазолы имеют два изомера:

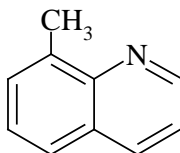


пирразол

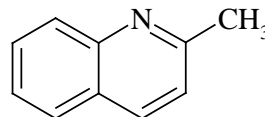


имидазол

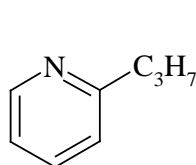
Замещенным гетероциклам свойственна также изомерия углеродного скелета заместителя и положения этого заместителя:



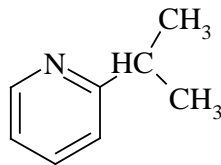
8-метилхинолин



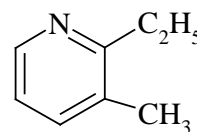
2-метилхинолин



2-пропилпиридин



2-изопропилпиридин



3-метил-2-этилпиридин

2. Нахождение гетероциклических соединений в природе

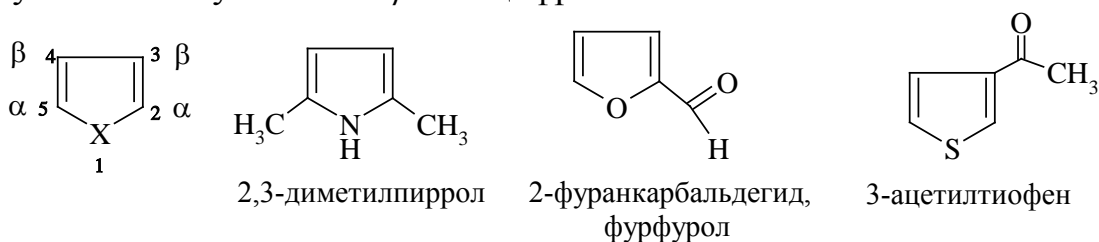
В природе встречается большое число гетероциклических соединений. Они входят в состав биологически активных полимеров (нуклеиновые кислоты, полисахариды, тетрапиррольные соединения – хлорофилл, гемоглобин). Азотистые гетероциклы являются алкалоидами (никотин, морфин и др.). Многие природные гетероциклические соединения – возбуждители нервной системы морфин, кофеин и др. Пурин и его производные встречаются в природе в виде аденозинтрифосфорной кислоты (АТФ), мочевой кислоты.

3. Пятичленные гетероциклы с одним гетероатомом

Пятичленные гетероциклические соединения можно рассматривать как продукт замещения в бензольном цикле одной группировки $\text{CH}=\text{CH}$ на гетероатом с неподеленной парой электронов (N, O, S, Se, Te, P). Ниже рассмотрены соединения с гетероатомами N, O и S (пиррол, фуран, тиофен).

Номенклатура пятичленных гетероциклических соединений с одним гетероатомом

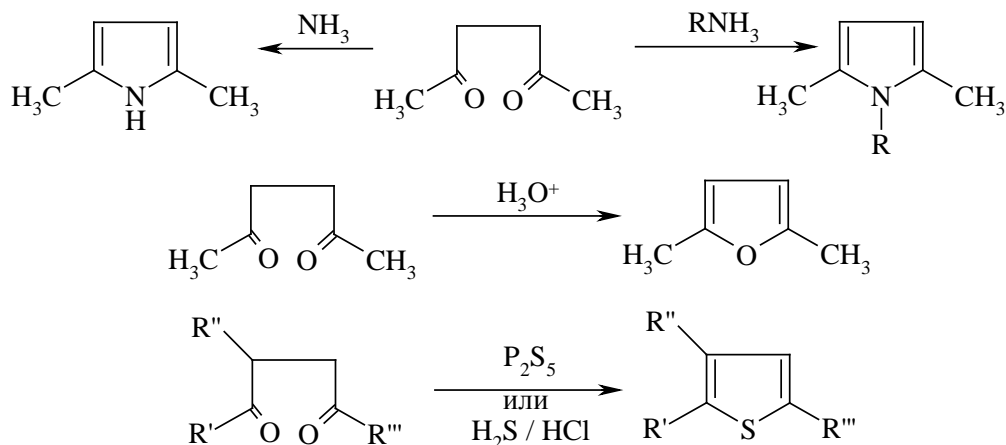
Называя производные пиррола, фурана и тиофена, положение заместителя указывают буквами α и β или цифрами:



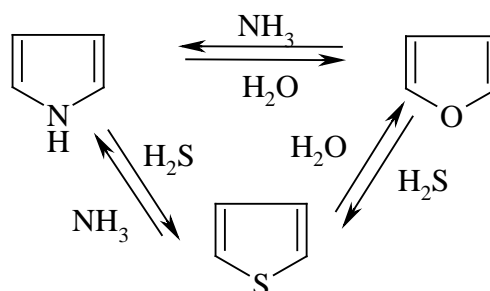
Методы синтеза пятичленных гетероциклических соединений с одним гетероатомом

Пиррол, фуран, тиофен и их производные получают синтетически, а также при переработке некоторых природных продуктов.

1. *Синтез Паалы – Кнорра* – взаимодействие 1,4-дикарбонильных соединений с NH_3 , RNH_2 , H_3O^+ , P_2S_5 .



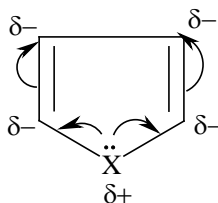
2. *Взаимные каталитические превращения (Реакция Ю. К. Юрьева).* Над катализатором (Al_2O_3) при нагревании (400–500 °С) фуран в присутствии аммиака превращается в пиррол, а в присутствии сероводорода – в тиофен. Возможны и противоположные превращения:



Реакцию открыл Ю. К. Юрьев (1936 год). Практическое значение имеют реакции получения пиррола и тиофена из фурана. Выход фурана и тиофена из пиррола или пиррола и фурана из тиофена не превышает 2 %. При реакции с H_2Se фуран дает селенофен.

Строение молекулы: геометрия циклов (длины связей и валентные углы), электронное строение, ароматичность

Молекулы пиррола, фурана и тиофена содержат систему сопряженных связей и атом с неподеленной парой электронов. Формально образуется циклическая сопряженная система с шестью π -электронами (четыре π -электрона от двух двойных связей и два – от гетероатома). Поэтому можно считать, что действует правило Хюккеля о стабильности циклических сопряженных систем и эти соединения имеют «ароматический» характер.



Неподеленная электронная пара гетероатома действует как электронодонор, поэтому на углеродных атомах цикла плотность π -электронов увеличивается (π -избыточные гетероциклы).

Физические свойства фурана, пиррола, тиофена

Пиррол, фуран, тиофен и их простейшие производные являются бесцветными жидкостями с приятным запахом. Карбоновые кислоты и производные с большей молекулярной массой – кристаллические соединения.

Пиррол – бесцветная жидкость с запахом хлороформа; кипит при температуре 130 °С, мало растворим в воде (6 %). При хранении темнеет.

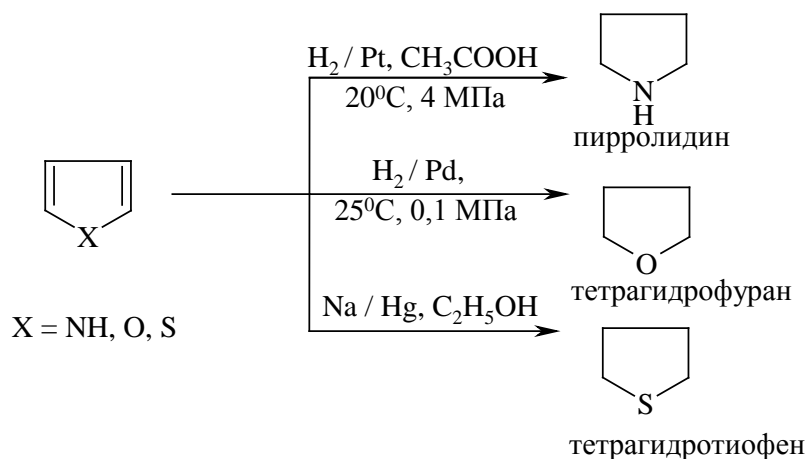
Фуран – бесцветная жидкость с запахом хлороформа; температура кипения 31,3 °С. При хранении постепенно темнеет, осмоляется.

Тиофен представляет собой бесцветную жидкость, по запаху напоминающую бензол; температура кипения 84,1 °С, в воде не растворяется.

Химические свойства

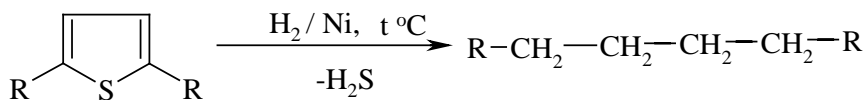
Общие свойства пиррола, фурана и тиафена представлены следующими реакциями:

1. *Реакции с восстановителями.* Водород присоединяется к гетероциклам в присутствии катализаторов (Ni, Pd, Pt), при нагревании и под давлением, образуя тетрагидропроизводные:

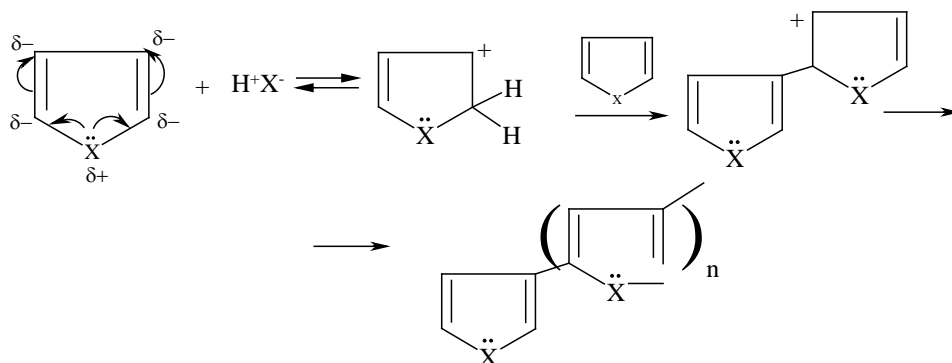


Труднее всех гидрируется тиофен и его производные, так как тиофен отравляет катализатор.

В специальных условиях можно добиться расщепления цикла тиофена и образования углеводорода и сероводорода, то есть *происходит восстановительная десульфуризация*:



2. *Взаимодействие с сильными кислотами, ацидофобность.* Пиррол, фуран и тиофен взаимодействуют с сильными кислотами, в случае пиррола, фурана и их алкилпроизводных обычно происходит «осмоление» (олигомеризация и полимеризация), тиофен в присутствии серной кислоты сульфируется. Говорят, что пиррол, фуран и отчасти тиофен и их производные «боятся» кислот, являются *ацидофобными*. Ацидофобность связана с присоединением протона, в большинстве случаев к α -углеродному атому, разрушением стабилизированной замкнутой сопряженной системы с вытекающим отсюда следствием – дальнейшими превращениями активной диеновой системы:



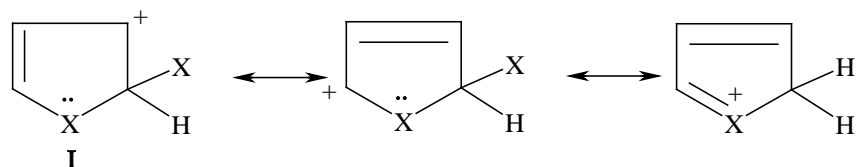
Наиболее легко протонируется пиррол, он является слабым основанием. Трудно протонируется тиофен, поэтому он наименее ацидофобен.

Введение электроноакцепторных заместителей (карбонильные группы, COOH , NO_2) резко снижают способность производных пиррола, фурана и тиофена присоединять протон и тем самым снижает ацидофобность.

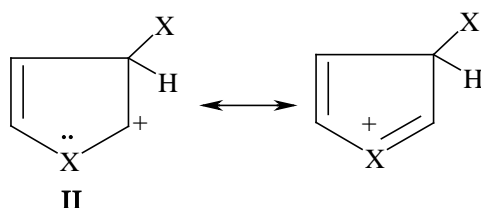
3. *Взаимодействие с различными электрофильными реагентами.* Пиррол, фуран, тиофен и их производные реагируют с различными электрофилами, активность повышается в ряду тиофен < фуран < пиррол, что согласуется с рядом понижения энергии ионизации. Успех электрофильного замещения зависит от выбора электрофильного агента и условий реакции, то есть в случае с пирролом и фураном совершенно избегать сильно кислых сред.

Реакции электрофильного замещения почти исключительно осуществляются в положении 2. Это связано с энергетически более выгодным строением промежуточного иона (σ -комплекса) I, нежели II, и большей плотностью электронов в ВЗМО в положении 2.

Рассмотрим резонансные структуры σ -комплексов при атаке электрофильного реагента по положению 2:

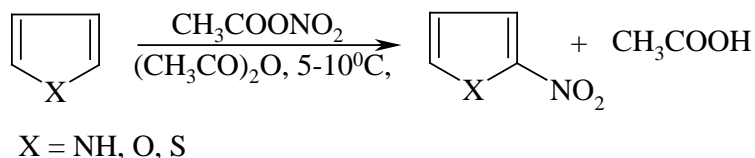


и по положению 3:

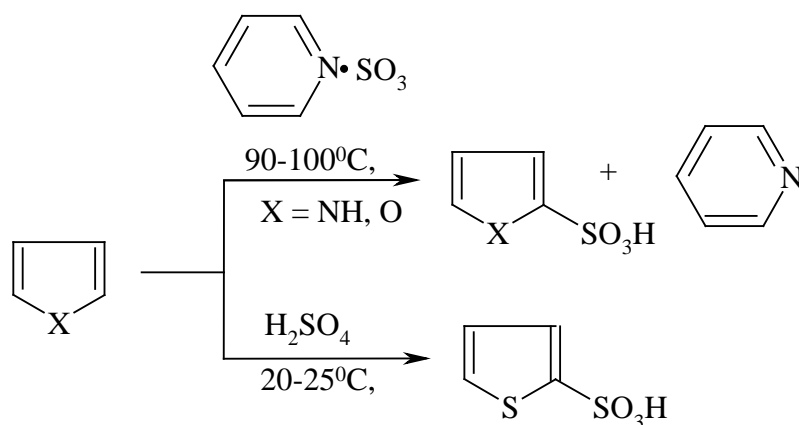


Сравнение наборов предельных структур для возможных σ -комплексов позволяет сделать вывод о большей стабильности σ -комплекса при замещении в положении 2 (больше предельных структур)

Нитрование возможно только действием мягкого нитрующего агента ацетилнитрата в среде уксусного ангидрида, так как образующаяся кислота является относительно слабой и не вызывает осмоления гетероциклического соединения:

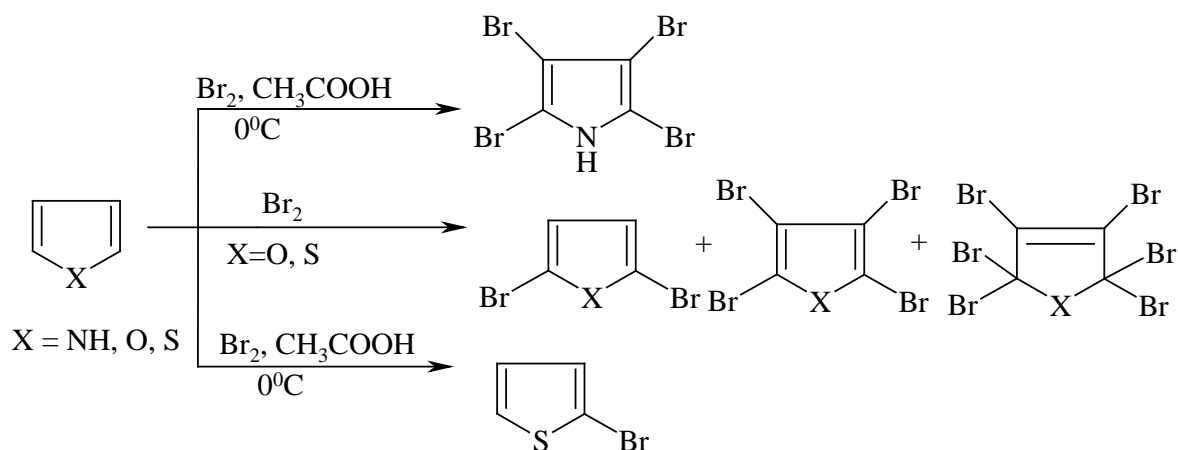


Сульфирование для пиррола и фурана происходит в мягких условиях при использовании комплексно связанного SO_3 (например, пиридинсульфотриоксида):



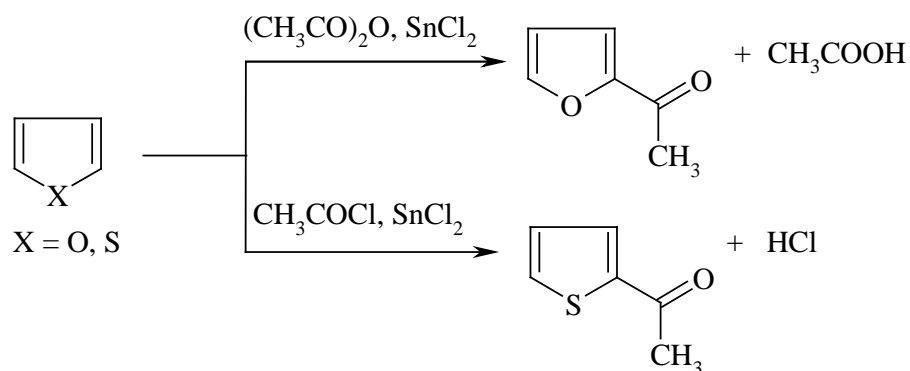
Тиофен легко сульфируется серной кислотой.

Галогенирование. Хлорирование и бромирование пиррола и фурана трудно контролируемо и осложняется полимеризацией, инициируемой выделяющимися HCl и HBr. Пиррол подвергается хлорированию при действии SO_2Cl_2 , бромированию под действием Br_2 в CH_3COOH , йодированию под действием $\text{I}_2 + \text{KI}$ и дает тетрагалогенпроизводные.



Фуран при бромировании образует смесь полибромированных продуктов, а монобромпроизводные, как и в случае с пирролом можно получить только в очень мягких условиях. Галогенирование тиофена идет значительно легче, чем у пиррола и фурана, так как оно не требует жестких ограничений по технике эксперимента.

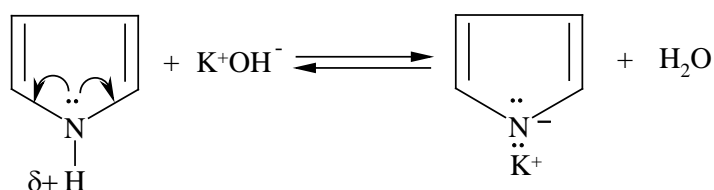
Алкилирование и ацилирование. Алкилирование и ацилирование пиррола по Фриделю – Крафтсу осуществить не удастся вследствие осмоления продуктов. Ацилирование фурана осуществляют ангидридами кислот в присутствии мягких кислот Льюиса, например SnCl_2 . Ацилирование у тиофена в отличие от пиррола и фурана протекает легко, что демонстрирует высокую устойчивость тиофена к кислой среде.



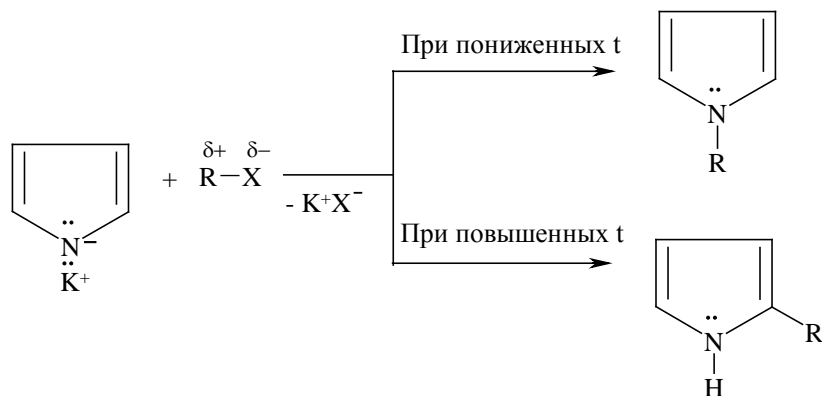
Пиррол ввиду выраженного электронодонорного характера легко реагирует со слабыми электрофилами, например диазониевыми солями, альдегидами.

4. Некоторые специфические свойства отдельных представителей.

Пиррол и его производные. Пиррол содержит полярную связь N–H и является слабой NH-кислотой ($pK_a = 16,5$):

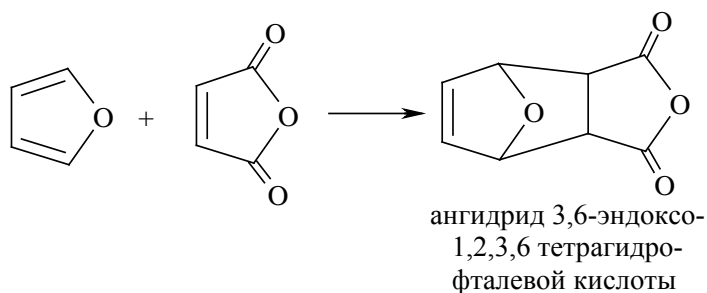


По кислотности пиррол сравним с этанолом. Соли пиррола получают взаимодействием пиррола со щелочами, алкоксидами или металлоорганическими соединениями. Анион пиррола (пиррил-ион) является сопряженным ионом, подобен цикlopентадиенил-иону и имеет несколько реакционных центров (атомы N, α - и β -C):

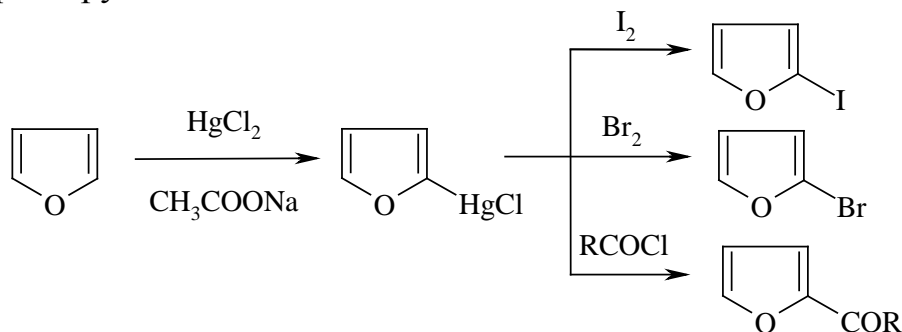


Соли пиррола используются для введения алкила или ацила в молекулу пиррола.

Фуран и его производные. Фуран во многих реакциях реагирует как 1,3-диен. Он вступает, например, в реакции *диенового синтеза* с малеиновым ангидридом:



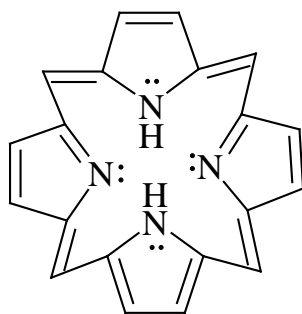
Синтез меркуропроизводных позволяет получить монопроизводные фурана, например, монойодпроизводное, так как фуран с йодом в обычных условиях не реагирует:



Важнейшие природные производные пиррола, фурана, тиофена

Порфин – темно-красное кристаллическое вещество. Его молекула представляет собой макроциклическую сопряженную систему, содержащую четыре пиррольных кольца. В молекуле порфина имеется два атома водорода у атомов азота, которые могут быть замещены металлом. Образуются устойчивые комплексы, в которых ион металла находится в поле действия четырех атомов азота.

Замещенные порфины называются *порфиринами*. Они лежат в основе очень важных природных соединений.



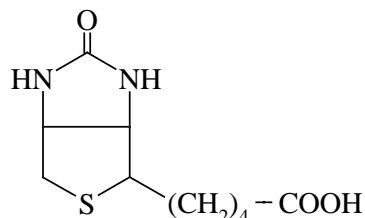
Красное вещество крови гемоглобин, переносящий кислород из легких в каждую клетку тела, является хромопротеидом, состоящим из белка глобина и окрашенной в красный цвет небелковой части – *гема*. Гем является порфирином, содержащим Fe (II). Продукт окисления гема – *гемин* содержит Fe(III).

Фурфурол – бесцветная или слегка желтоватая жидкость с приятным запахом свежее испеченного ржаного хлеба; температура кипения 162 °С, уме-

ренно растворим в воде (9 %). Фурфурол получают из растительных продуктов, содержащих полисахариды пентозаны, при обработке их кислотой.

Производные тиофена входят в состав ихтиоловой мази, оказывающей противовоспалительное, антисептическое и местное обезболивающее действие.

Производным тетрагидротиофена является биотин (Витамин Н), отсутствие которого в пище нарушает обмен белков и жиров в организме и ведет к кожным заболеваниям.

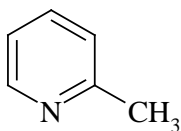
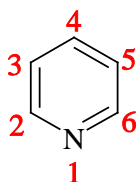
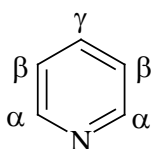


4. Шестичленные гетероциклические соединения с одним гетероатомом. Пиридин

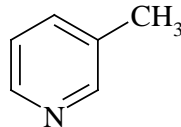
Шестичленные гетероциклические соединения можно рассматривать как бензол, в котором один атом углерода замещен на гетероатом (N, O, S). Рассмотрим их на примере пиридина, пирильных солей и некоторых их производных.

Номенклатура и изомерия пиридина и его производных

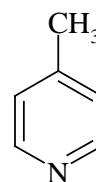
Образуя названия производных пиридина, используют нумерацию атомов цикла и обозначения греческими буквами α , β и γ . Некоторые простые производные имеют тривиальные названия:



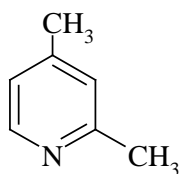
α -пиколин
2-метилпиридин



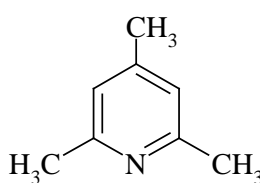
β -пиколин
3-метилпиридин



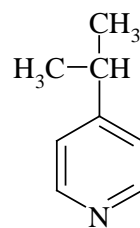
γ -пиколин
4-метилпиридин



2, 4-лутидин
2,4-диметилпиридин



симм-коллидин
2, 4, 6-триметилпиридин



4-изопропил-
пиридин

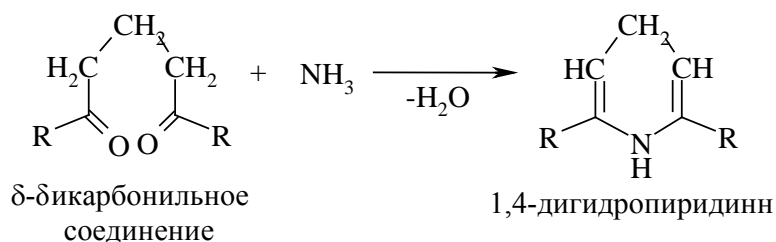
Методы синтеза пиридина и его производных

1. *Получение из природных продуктов.* Пиридин и его алкилпродукты содержатся в продуктах сухой перегонки каменного угля – в каменноугольной смоле и подсмольных водах, откуда их получают в промышленности. Пиридин содержится также в продуктах сухой перегонки костей.

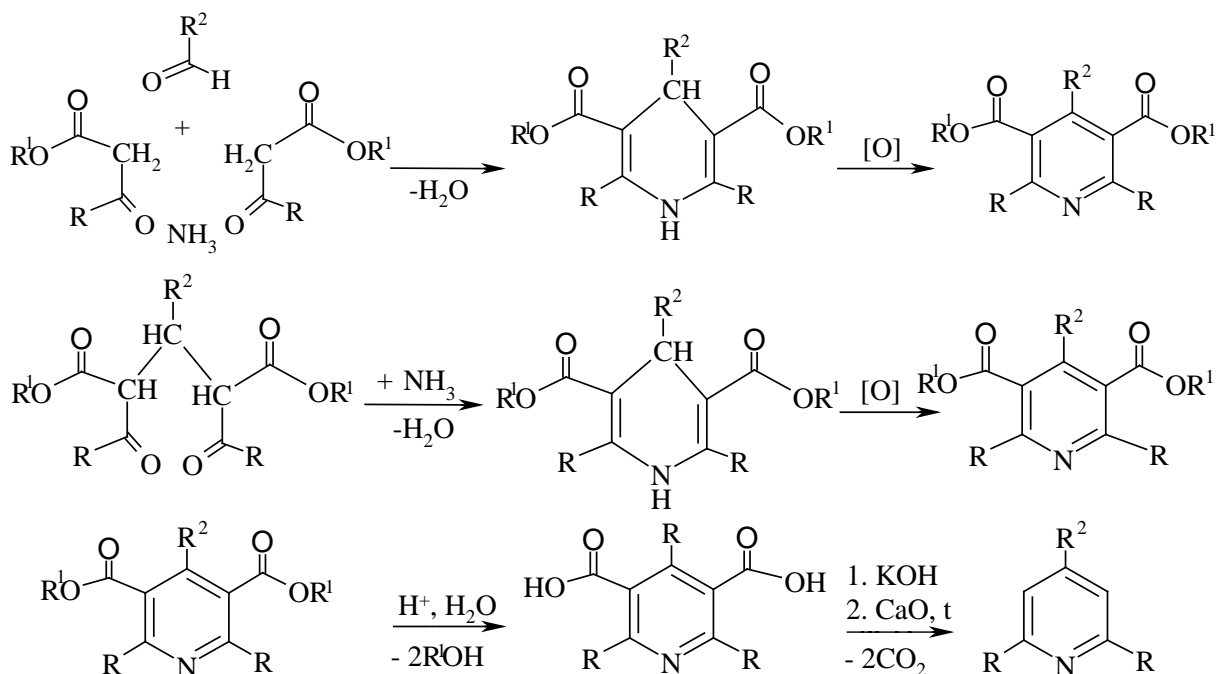
Система пиридина входит в состав многих природных продуктов – витаминов и алкалоидов.

2. Синтетические методы.

– взаимодействие 1,5-дикарбонильных соединений с аммиаком приводит к образованию гидропиридинов:

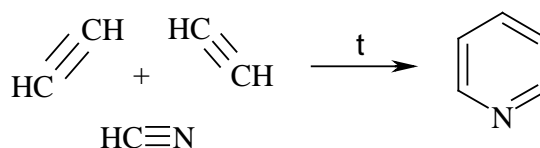


– синтез Ганча заключается во взаимодействии 1,3-дикарбонильного соединения, альдегида и аммиака, в результате чего образуются производные 1,4-дигидропиридина. β -Дикарбонильные соединения в реакции с альдегидами образуют продукты конденсации, которые содержат структурный элемент 1,5-дикарбонильного соединения. Взаимодействием с аммиаком замыкается цикл дигидропиридина:



Окисление производного дигидропиридина дает соответствующий замещенный пиридин. Если в реакции использован эфир β -кетокислоты ($\text{R}^1 = \text{C}_2\text{H}_5$), гидролизом продукта можно получить пиридиндикарбоновые кислоты, декарбоксилирование которых дает 2,4,6-замещенные пиридины.

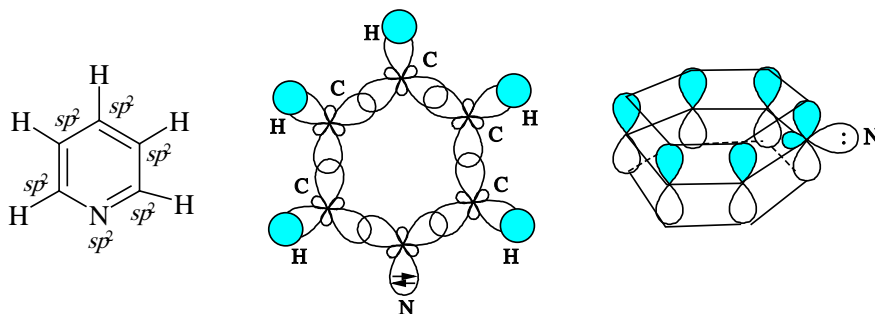
– циклизация ацетилена и HCN происходит обычно при высоких температурах:



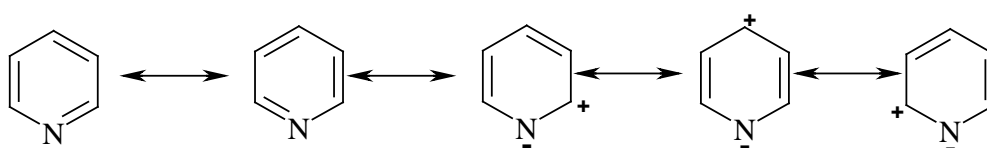
Реакция подобна получению бензола и его производных из ацетилена или замещенных ацетиленов. Получение пиридина таким путем представляет только теоретический интерес. Более перспективными могут быть циклизации такого типа в присутствии катализаторов – комплексов переходных металлов.

Строение пиридиновой молекулы

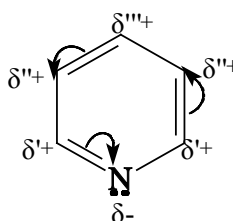
Циклическая сопряженная система, состоящая из 6 π -электронов, подобна бензольной системе, за исключением того, что один атом углерода замещен атомом азота в состоянии sp^2 -гибридизации. Неподделенная электронная пара атома азота ввиду своего пространственного расположения, в сопряжении практически не участвует:



Ароматическая делокализация электронов в молекуле пиридина иллюстрируется следующим набором резонансных структур:



Атом азота вызывает сильную поляризацию π -электронного облака кольца в сторону атома азота. В результате молекула становится полярной с отрицательным концом диполя на атоме азота. Все атомы углерода приобрели некоторые положительные заряды.



Расчеты молекулярных орбиталей в приближении Хюккеля показывают, что атомы углерода системы пиридина действительно приобрели некото-

рые положительные заряды. Если к атому азота присоединился электрофильный реагент, эффективные положительные заряды значительно возрастают. Наибольшие эффекты наблюдаются в α - и γ -положениях.

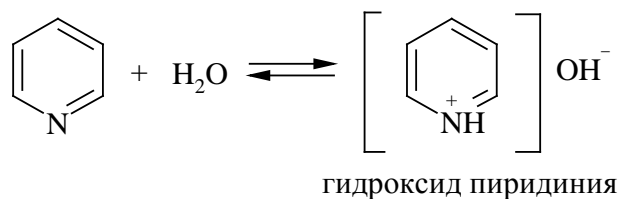
Физические и химические свойства пиридина

Пиридин – бесцветная жидкость с неприятным («пиридиновым») запахом; температура кипения 115,6 °С, растворяется в воде, ядовит. Пиридин токсичен; максимально допустимая концентрация паров в воздухе составляет 0,0015 мг/л.

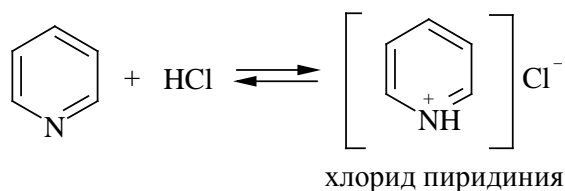
Для пиридина и его производных характерны реакции с электрофильными реагентами у атома азота и в положении 3, и с нуклеофильными реагентами в положениях 2 и 4, что следует из распределения электронной плотности. Специфическими реакциями обладают *N*-оксиды пиридинов, катионы *N*-замещенного пиридиния и α -метилпиридины. Известны реакции восстановления (гидрирования).

Основные и нуклеофильные свойства. Поскольку неподеленная электронная пара в молекуле пиридина не входит в ароматический секстет, пиридин обнаруживает и основные и нуклеофильные свойства.

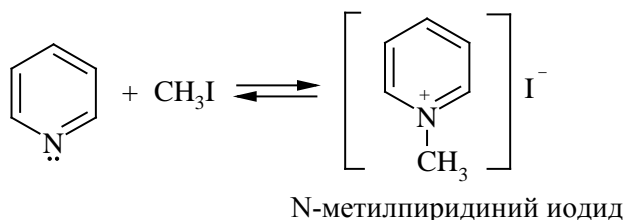
1. *Основность* пиридина сравнима с основностью анилина. Водный раствор пиридина изменяет окраску лакмуса на синий цвет:



Пиридин и его производные взаимодействуют с кислотами с образованием соли пиридиния:



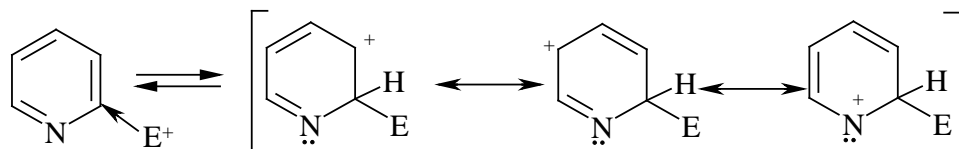
2. *Нуклеофильность*. Пиридин легко алкилируется с образованием *N*-алкилпиридиниевых солей. В этой реакции пиридин выступает как нуклеофил:



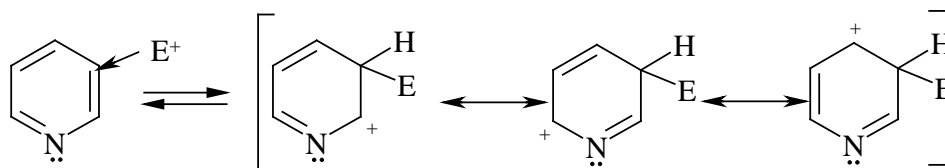
Взаимодействие с электрофильными реагентами. В результате наличия значительного положительного заряда в ядре пиридина он становится инертным ко многим реакциям электрофильного замещения (алкилирование, ацилирование) и лишь с большим трудом нитруется, сульфuriруется, бромится

ется. Преимущественно ориентация электрофильного реагента идет в положение 3, это объясняется тем, что при такой ориентации положительный заряд в промежуточном σ -комплексе не локализован на электроотрицательном атоме азота, о чем свидетельствуют наборы резонансных структур, отвечающих атакам молекулы пиридина соответственно в положения 2, 3 и 4.

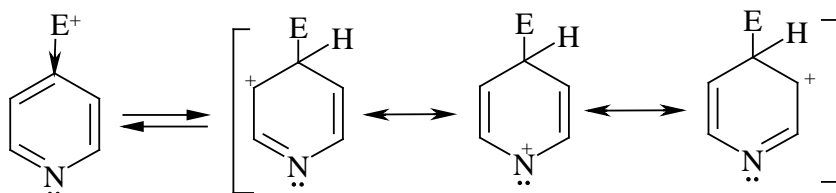
Атака в положение 2:



Атака в положение 3:



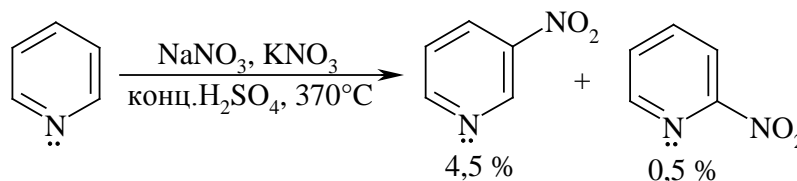
Атака в положение 4:



Лишь атака в положение 3 не ведет к крайне невыгодной локализации положительного заряда на электроноакцепторном атоме азота.

Таким образом, электрофильное замещение в цикле пиридина происходит только в жестких условиях (230–300 °С). Заместитель вступает только в β -положение:

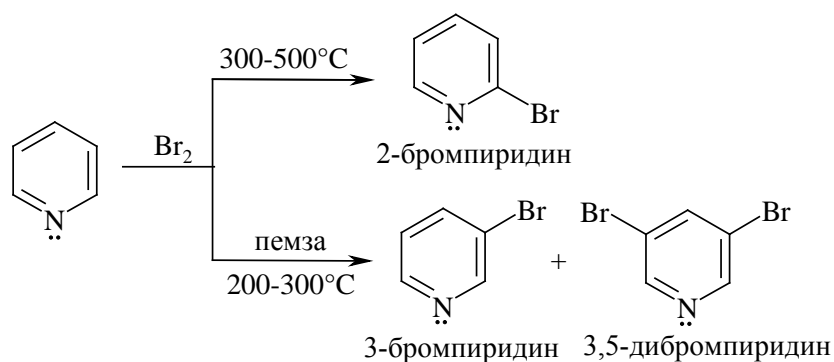
Нитрование идет только при 370 °С действием нитратов в концентрированной серной кислоте:



Сульфирование:



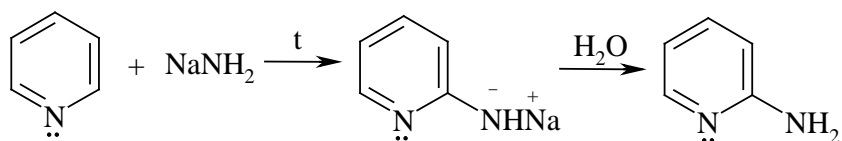
Галогенирование. Бромирование пиридина, осуществляемое в очень жестких условиях, идет в β - или α -положения:



Осуществить прямое электрофильное замещение в положения α и γ не удастся. Это достигается при использовании N-оксида пиридина.

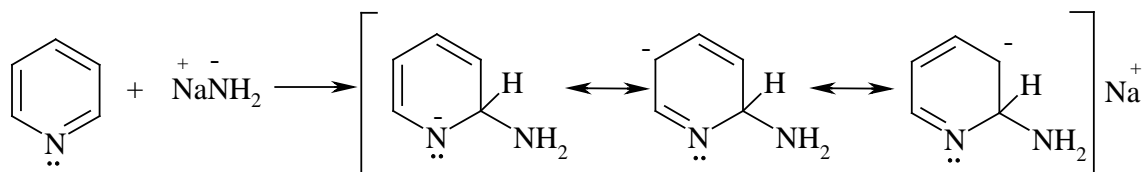
3. *Взаимодействие с нуклеофильными реагентами.* Пиридин и его производные реагируют только с сильными нуклеофильными реагентами. Электроноакцепторное влияние атома азота в молекуле пиридина облегчает взаимодействие последнего с нуклеофильными реагентами, причем это влияние настолько велико, что даже при действии достаточно сильного основания осуществляется нуклеофильное замещение водорода вместо ожидаемого отрыва протона.

Реакция Чичибабина. Амид натрия реагирует с пиридином при 130 °С, в реакции образуется α -аминопиридин (с небольшой примесью γ -аминопиридина). На первой ступени реакции образуется натриевая соль α -аминопиридина, и выделяется водород:

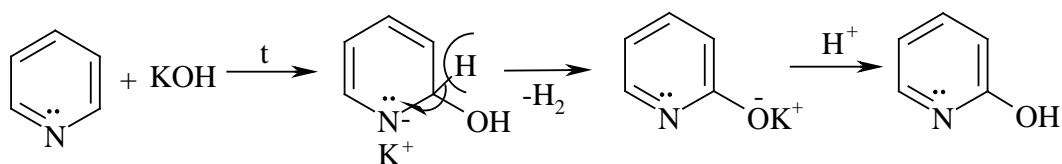


Механизм:

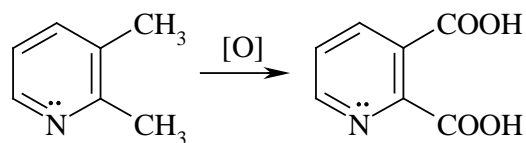
Реакция идет с преимущественной атакой нуклеофила по C_2 (C_6), так как отрицательный заряд в соответствующем σ -комплексе делокализован с участием электроотрицательного атома азота цикла:



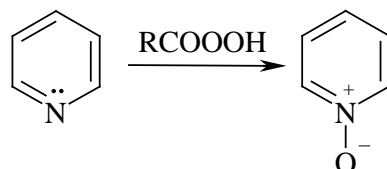
Реакция с щелочью при сплавлении. Щелочи реагируют с пиридином только при температуре около 400 °С. Образуются соли α -пиридонов (α -гидроксипиридинов):



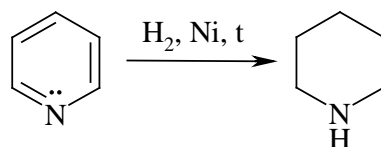
4. *Реакции окисления.* Цикл пиридина устойчив к действию окислителей. Алкилпиридины легко окисляются до соответствующих пиридинкарбоновых кислот:



С пероксикислотами, а также пероксидом водорода окисление происходит по атому азота и образуется N-оксид пиридин:

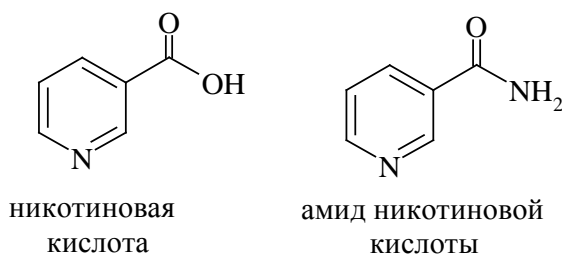


5. *Гидрирование.* Пиридин гидрируется трудно. Каталитическое гидрирование водородом в присутствии Ni под давлением дает пиперидин:



Важнейшие представители и производные пиридина

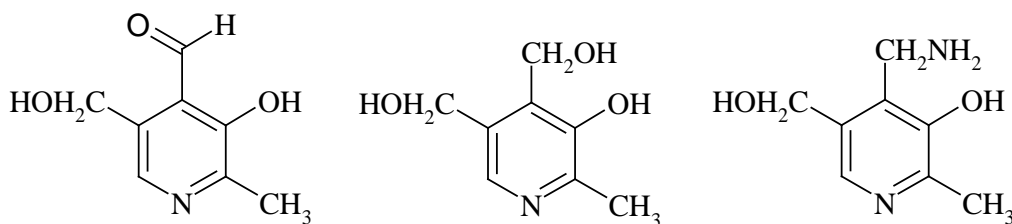
Пиридинкарбоновые кислоты представляют собой бесцветные кристаллические вещества, растворяющиеся в воде. Их получают окислением производных пиридина:



Пиридинкарбоновые кислоты, будучи аминокислотами, являются амфотерными соединениями и в кристаллическом состоянии и отчасти в растворах существуют в форме внутренней соли (бетаина).

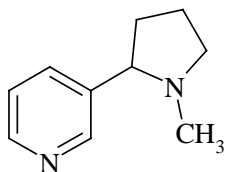
Никотиновая кислота впервые была получена при окислении алкалоида никотина. Сама кислота является провитамином, а ее амид – *витамином PP (Витамин B₃)*. Недостаток этого витамина вызывает заболевание кожи, называемое *пеллагрой*.

Пиридоксин (витамин B₆) – бесцветное легкорастворимое кристаллическое вещество.

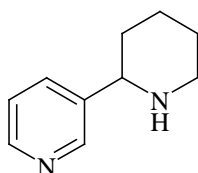


Фактически пиридоксин является только исходным для биосинтеза витамина В₆. В организме из пиридоксина образуется пиридоксал-5-фосфат, который с некоторыми белками образует пиридоксальные ферменты, катализирующие превращения аминокислот.

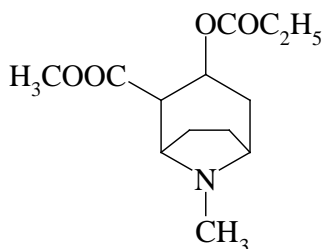
Наиболее важными представителями *пиридиновых алкалоидов* являются никотин, анабазин и соединения ряда тропана (атропин, кокаин).



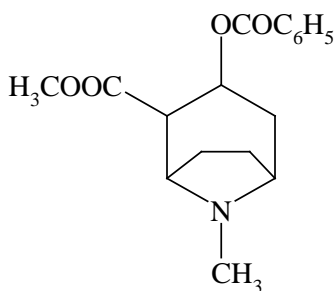
Никотин – главный алкалоид табака. Его получают из отходов табачной промышленности. Никотин используют в качестве инсектицида.



Анабазин получен из некоторых растений Средней Азии. В небольших количествах содержится также в табачных листьях. Анабазин используют в качестве сильнодействующего инсектицида.



Кокаин – алкалоид, получаемый из листьев кустарника кока. С кислотами образует водорастворимые соли.



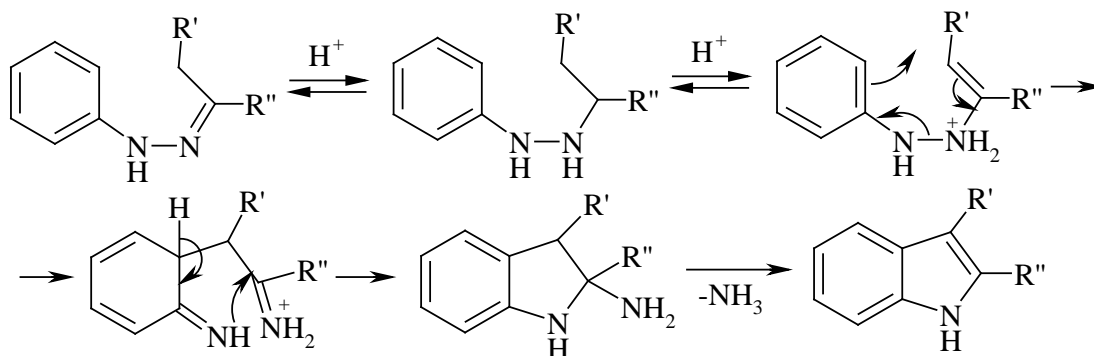
Кокаин стимулирует и возбуждает нервную систему, вызывая эйфорию, а затем торможение нервной системы. При частом применении может развиваться болезненное пристрастие к нему (кокаинизм). Строение кокаина послужило моделью для синтеза многочисленных более простых местно анестезирующих средств.

5. Конденсированные гетероциклы. Индол. Хинолин

Индол

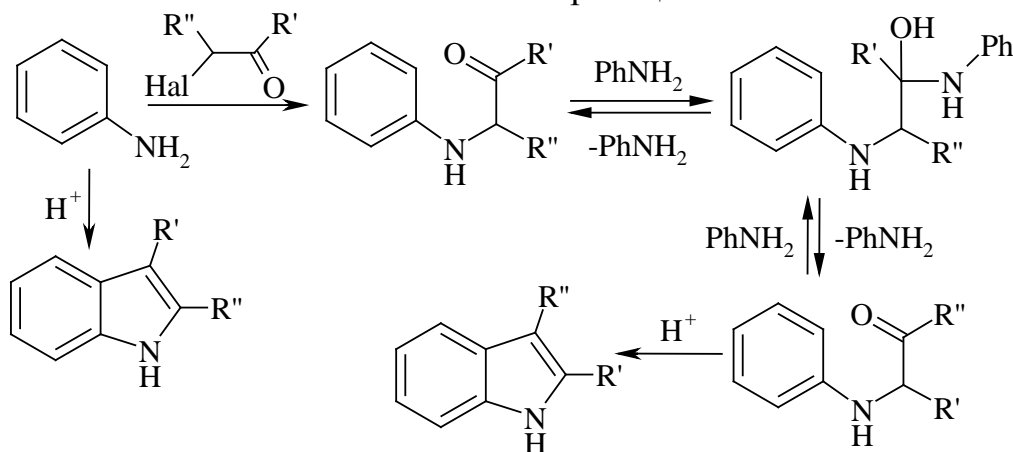
Методы синтеза

Синтез Фишера – один из самых распространенных и известных методов получения широкого круга производных индола. Этому синтезу уже более 100 лет, однако он не потерял своего препаративного значения и в наши дни. В настоящее время принят следующий механизм этой реакции:



Синтез индолов по Бишлеру. Алкилирование анилинов α -галогенкетонами приводит к α -(ариламино)кетонам, кислотно-катализируемая циклизация которых осложняется тем, что в присутствии кислотных катализаторов ариламинокетоны могут изомеризоваться перед циклизацией. Это приводит к смеси изомерных индолов, если радикалы R' и R'' различны.

Механизм изомеризации:

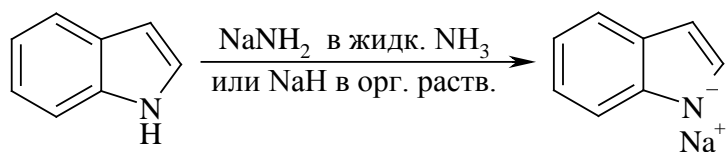


Указанное равновесие (в зависимости от строения кетона) может быть сдвинуто в одну сторону, что обеспечивает региоселективность индольного синтеза. Примером этому может служить образование только 2-фенилиндола при нагревании (фениламино) ацетофенона в присутствии HBr .

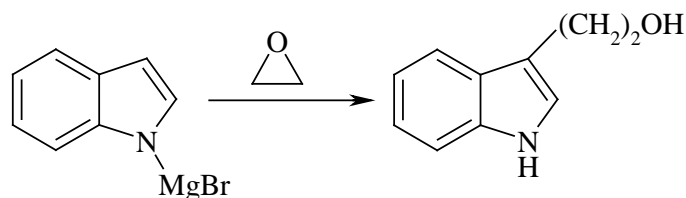
Химические свойства индолов

Индол – π -избыточная 10 π -электронная ароматическая система, которая включает в себя неподеленную пару электронов атома азота. В связи с

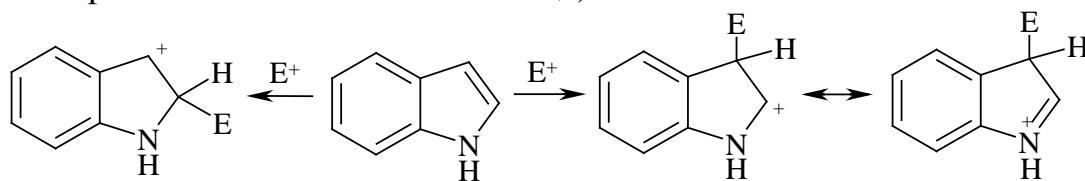
этим индол представляет собой *слабую NH-кислоту* ($pK_a = 16.97$), способную образовывать металлические соли, например:



Соли Li, K и Mg образуются при взаимодействии индола с BuLi, *t*-BuOK и RMgX соответственно. Образующийся индолил-анион амбидентен и способен реагировать с электрофилами по атому азота, или атому углерода в положении 3. Направление процесса так же, как, и в случае пиррола, в существенной степени определяется природой металла и условиями проведения реакции. Так, для ионных солей натрия и калия алкилирование идет по атому азота, особенно в случае жестких электрофилов. Соли лития и магния алкилируются по положению 3, например:

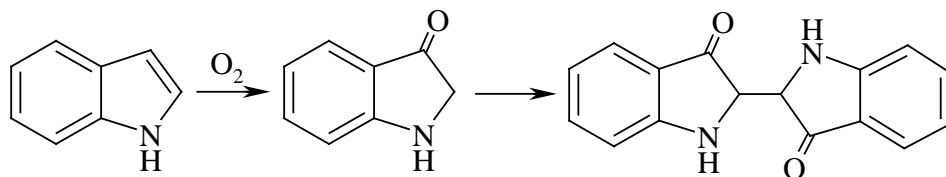


1. *Реакции электрофильного замещения.* Аналогично пирролу индол ацидофобен, поэтому выбор условий электрофильного замещения требует тех же самых предосторожностей, что и в случае пиррола. Существенным отличием от пиррола является ориентация электрофильного замещения в положение 3, что обусловлено более эффективной стабилизацией катиона, образующегося при атаке по положению 3 (при написании мезомерных формул следует учитывать лишь те, в которых не происходит нарушения ароматичности аннелированного бензольного кольца):



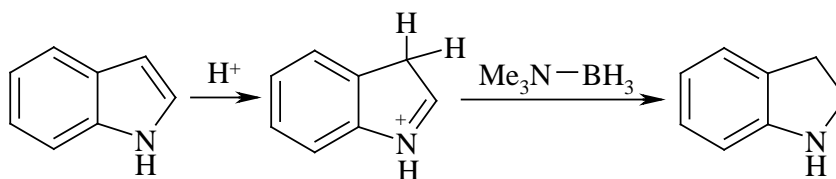
Для 2,3-дизамещенных индолов реакции электрофильного замещения идут по бензольному кольцу.

2. *Окисление.* Индол легко окисляется кислородом воздуха с образованием индоксила, который способен к радикальной изомеризации. Именно этими процессами обусловлена неустойчивость индолов на воздухе.



3. *Восстановление.* Индол можно избирательно восстанавливать как по 5-членному, так и по 6-членному циклу. Наибольший синтетический интерес

представляет восстановление пиррольного кольца, которое можно осуществить гидридами металлов в кислой среде (с промежуточным образованием катиона), или каталитически. В современном варианте гидридного восстановления используется комплексный восстановитель $\text{Me}_3\text{N}-\text{BH}_3$.



Хинолин

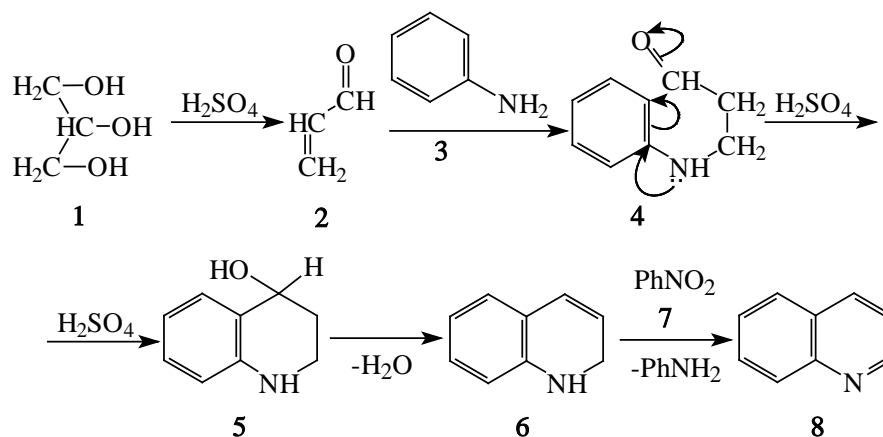
Получение хинолина

Синтетические подходы к построению хинолинового ядра основаны либо на использовании производных бензола с последующей циклизацией с образованием пиридинового цикла, либо в качестве исходных соединений применяются производные пиридина и, соответственно, достраивается карбоциклическая часть молекулы.

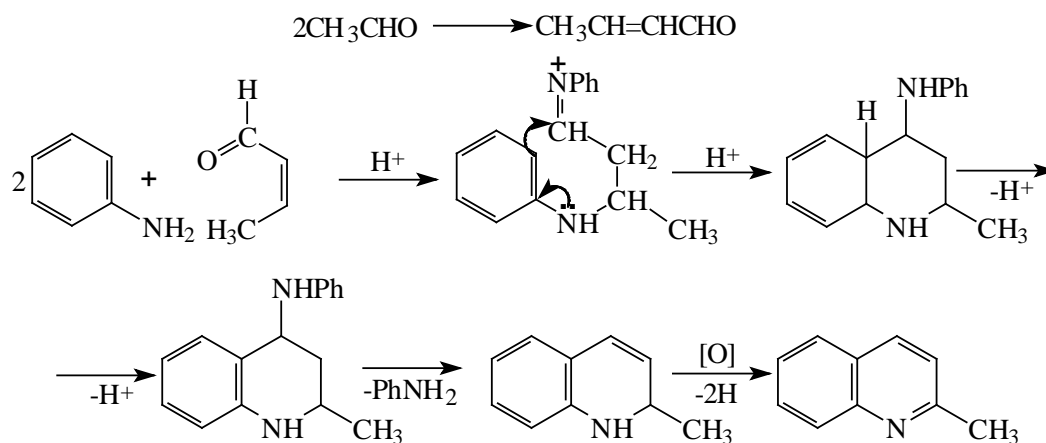
Наиболее удобным методом синтеза хинолинов является первый вариант – циклизация заместителя бензольного кольца по свободному *о*-положению.

В основе построения хинолиновой системы по методам Скраупа и Дебнера – Миллера лежит взаимодействие ароматического амина, в молекуле которого имеется по меньшей мере одно свободное *о*-положение с каким-либо реагентом – источником трехуглеродного фрагмента.

Согласно классическому методу Скраупа, такой ароматический амин нагревают с глицерином (**1**), серной кислотой, которая катализирует дегидратацию глицерина до акролеина (**2**), и окислителем **7**, превращающим первоначально образующийся 1,2-дигидрохинолин (**6**) в полностью ароматизированный гетероцикл **8**. В простейшем случае, когда в качестве амина взят анилин (**3**), а в качестве окислителя – нитробензол (**7**), реакцию изображают следующей схемой:

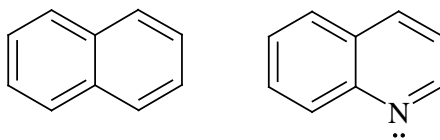


Реакцию Дебнера – Миллера традиционно описывают как процесс, первой стадией которого, вероятно, является кротоновая конденсация двух молекул альдегида или кетона с образованием α, β -непредельного карбонильного соединения, которое взаимодействуя с производным анилина, образует основание Шиффа. Последнее при циклоконденсации промежуточно образует 4-амино-1,2,3,4-тетрагидрохинолин, а затем дигидрохинолин, при дальнейшем окислении дающий производное хинальдина. В качестве конденсирующего агента может быть использован хлорид цинка как вместе с хлороводородной кислотой, так и без нее. Полагают, что наиболее вероятен следующий механизм протекания данной реакции



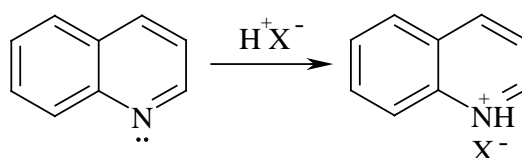
Строение хинолина

Молекула нафталина может быть принята в качестве прототипа при рассмотрении строения и химических свойств хинолина. Последний является изоэлектронными аналогами нафталина, так как содержит циклическую плоскую сопряженную систему из 10 π -электронов, что соответствует правилу Хюккеля для ароматических систем. Присутствие атома азота существенно перераспределяет электронную плотность и, соответственно, реакционную способность. Как и в пиридине неподеленная пара атома азота в образовании ароматической π -системы не участвует. Электроноакцепторные свойства азота распространяются главным образом на пиридиновый фрагмент.

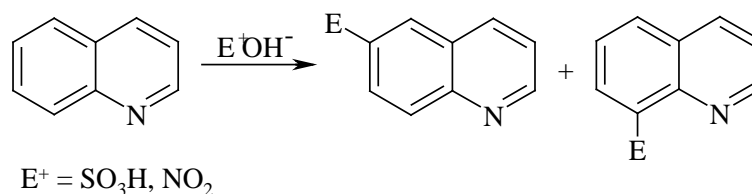


Химические свойства

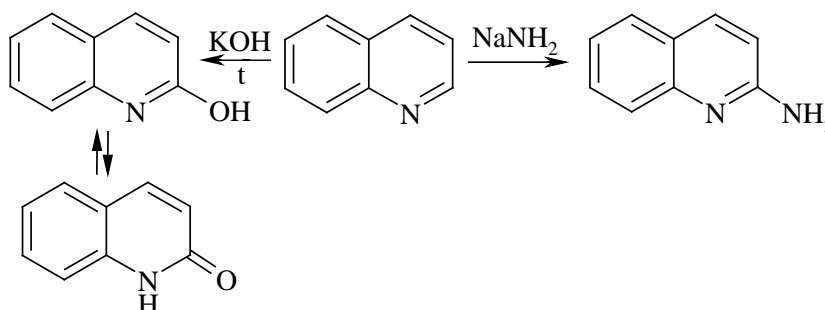
1. *Основность* (протонирование). Хинолин является слабым основанием и образует соли с сильными кислотами. Его основность сравнима с основностью пиридина и анилина.



2. *Реакции с электрофильными реагентами.* Хиолин относят к гетероциклическим соединениям, содержащим атом азота пиридинового типа, который является местом первоначальной атаки электрофильных реагентов (протон, алкилирующие, ацилирующие агенты и др.). В результате образуется катион, проявляющий низкую реакционную способность в последующих реакциях электрофильного замещения по атому(ам) углерода. Однако, в отличие от пиридина, в молекуле хиолина присутствует конденсированное бензольное кольцо, по которому также могут протекать подобные реакции, причем эти процессы протекают гораздо легче. Поэтому, несмотря на низкую реакционную способность (примерно в 10^{10} раз по сравнению с нафталином), например, нитрование и сульфирование хиолина происходит по положениям 6 и 8 (реже 5). При наличии электронодонорных заместителей данные реакции протекают достаточно легко, однако очень часто приводят к образованию смеси изомерных продуктов.

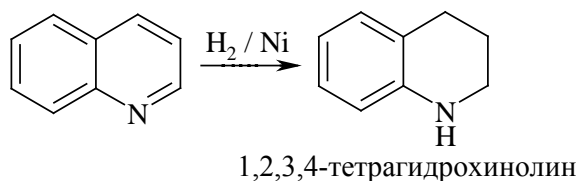


3. *Взаимодействие с нуклеофильными реагентами.* Как и для пиридина, нуклеофильное замещение в хиолине происходит исключительно по положению 2 (реакция Чичибабина – аминирование, а также взаимодействие со щелочью):

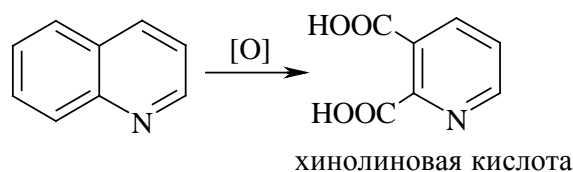


Для 2-гидроксихиолинов также возможна лактим-лактаменная таутомерия.

4. *Гидрирование.* Каталитическое гидрирование происходит в первую очередь по пиридиновому фрагменту:



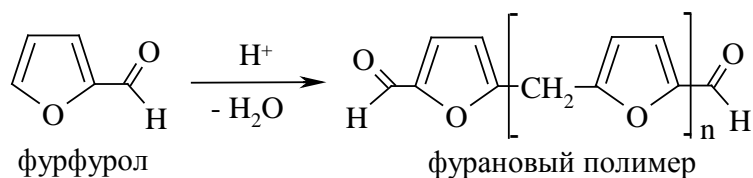
5. *Окисление.* Сильные окислители (KMnO_4 , HNO_3) при нагревании разрушают бензольный цикл с образованием пиридиндикарбоновых кислот, например, для хиолина:



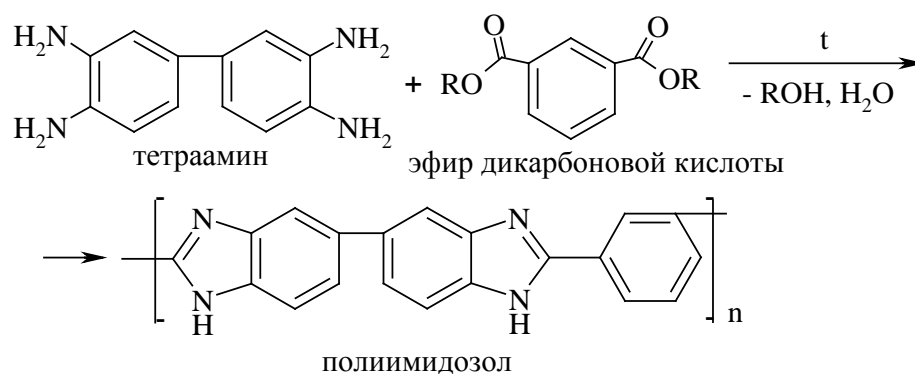
6. Практическое значение гетероциклических соединений

Химия гетероциклических соединений привлекает внимание огромного числа исследователей. На долю гетероциклов приходится более 50 % от общего объема публикаций по органической химии. Такое внимание обусловлено тем, что среди синтезированных гетероциклов найдены лекарственные препараты (циметидин, тимидин, фторафур, акрихин, фтивазид, промедол, кордиамин, фурациллин, аминазин, анальгин, дибазол), пестициды (параквот, тордон, прометрин, пропазин, диазинон), красители (цианиновые, родаминовые, ксантеновые, акридиновые, тиюиндиги и др.), поверхностно-активные вещества и т. д. В настоящее время большинство исследований связано с разработками новых высокоселективных методов синтеза гетероциклов, с синтезами природных гетероциклических соединений, новых лекарственных препаратов на основе гетероциклических соединений.

Диоксан и тетрагидрофуран широко используют в качестве высокополярных растворителей в органическом синтезе. Фурфурол является исходным продуктом для получения *фурана*, *тетрагидрофурана*, а также для синтеза некоторых лекарственных препаратов (фурацилин). При конденсации фурфурола в кислой среде образуются полимерные продукты (фурановые смолы), по строению напоминающие фенольные смолы. При нагревании таких смол в присутствии кислотных катализаторов (например, толуолсульфокислота) двойные связи раскрываются с образованием поперечных сшивок, в результате полимер переходит в нерастворимое состояние, что позволяет его использовать в качестве связующего при изготовлении различных наполненных прессматериалов: стекло- и углепластиков, древесноволокнистых плит и т. п. В твердом состоянии фурановые полимеры представляют собой химически стойкие вещества (до 300 °C), это позволяет применять их и как коррозионно стойкие и огнеустойчивые герметики и мастики:



При конденсации ароматических тетраминов (4 амино-группы) с эфирами ароматических дикарбоновых кислот образуются полимеры, в структуре которых в процессе синтеза возникают фрагменты *бензимидазола*. Такие полимеры, получившие название полибензимидазолы, обладают высокой прочностью и термостойкостью (до 500 °C), из них изготавливают пленки, волокна, армированные пластики:



Производные *бензимидазола* входят в состав лекарственных препаратов (дибазол). *Индол* применяют как фиксатор запахов в парфюмерной промышленности и при изготовлении некоторых лекарств (индометацин).

Вопросы и упражнения

1. На чем основана классификация гетероциклических соединений?
2. Какие гетероциклические соединения встречаются в природе?
3. Напишите структурные формулы: γ -метилпиридина, 2-метил-5-винилпиридина, 2-метилхинолина, пирролидона-2, β -метилиндола, 6-нитро-3-этилиндола.
4. Приведите пример ароматических гетероциклов.
5. Какие способы получения непредельных гетероциклов вам известны?
6. Получите всеми возможными способами: 2-метилпиррол; 2-этилфуран; 2,3-диметилтиофен.
7. В чем сходство и различие химических свойств пиридина и бензола?
8. Приведите примеры реакций электрофильного замещения в ряду пиридина.
9. Расположите по возрастанию легкости вступления в реакции электрофильного замещения следующие соединения: пиррол, бензол, тиофен, фуран.

10. Осуществите следующие превращения:

а) пиррол \rightleftharpoons фуран



б) $\text{CH}_3\text{--}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C--}(\text{CH}_2)_2\text{--}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C--CH}_3 \xrightarrow[t]{\text{NH}_3} \text{A} \xrightarrow{\text{NaNH}_2} \text{B} \xrightarrow{\text{CH}_3\text{I}} \text{V} \xrightarrow{[\text{H}]} \text{Г}$

11. Где и каким образом применяются гетероциклические соединения?

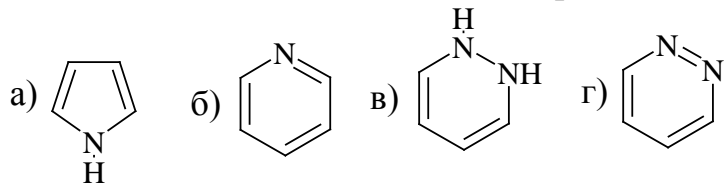
Проверь себя

1. Сколько структурных изомеров имеет соединение ряда фурана $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$?

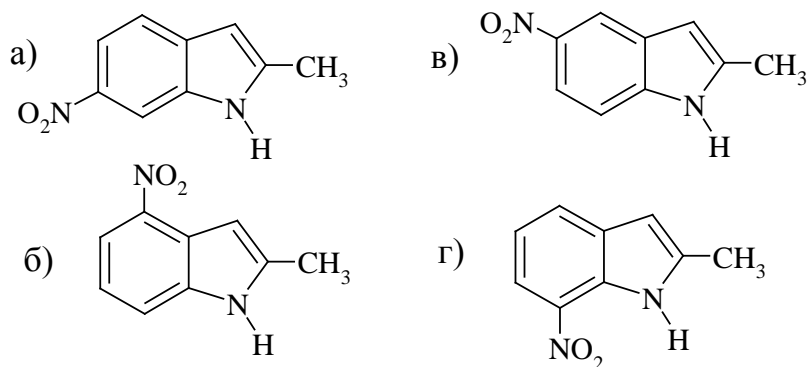
- а) восемь,
в) десять,

- б) девять,
г) одиннадцать.

2. Какое соединение не обладает ароматичностью?



3. Какое вещество получится при нитровании 2-метилиндола?



4. Какое соединение получится при проведении синтеза Фишера, если исходными веществами служат *n*-толилгидрозин и бензальдегид?

- а) 2,5-диметилиндо́л, б) 5-метил-2-фенилиндо́л,
в) 6-метил-2-фенилиндо́л, г) 2-фенилиндо́л.

5. В основу гемоглобина и хлорофилла входит:

- а) индо́л, б) фура́н,
в) пирро́л, г) тиофе́н.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данном учебном пособии рассмотрены основные теоретические положения органической химии (основы теории строения органических соединений, их классификация, типы органических реакций, свойства основных классов органических соединений), необходимые для систематизации приобретаемых знаний и более осознанного подхода к изучению органической химии. Авторами показано, что структура и, следовательно, свойства органических соединений определяются типом химических связей, характером связываемых атомов и их взаимным влиянием в молекуле. Эти факторы в свою очередь обусловлены электронным строением атомов и характером взаимодействия их атомных орбиталей. Определяющую роль в особенностях строения и свойств отдельных типов углеводов играет вид гибридизации атомных орбиталей углерода, которая изменяется при переходе от одной разновидности углеводов к другой. Изучение строения, химических свойств и способов получения углеводов различных групп показывает, что все они генетически связаны между собой, т. е. возможны превращения одних углеводов в другие. Это позволяет осуществлять целенаправленный синтез заданных соединений, используя ряд необходимых химических реакций (цепь превращений).

Рассмотренный материал составляет основу знаний в подготовке студента к профессии не только учителя химии, но и биологии, призванного эффективно работать в этой должности в современном общеобразовательном учреждении. Это связано с тем, что молекулы органических соединений, входящих в состав живых организмов, подчиняются всем известным химическим законам, определяют природу, функции и взаимодействия специфических типов молекул. Приобретенные знания станут необходимым фундаментом при изучении таких биологических дисциплин, как «Физиология растений», «Физиология человека и животных», «Молекулярная биология» и др.

Авторы стремились сформировать четкое понимание основных закономерностей органической химии, заложить теоретические основы для решения прикладных задач органической химии, показать студенту важность систематической работы для усвоения логики изучения органической химии.

Работа с пособием будет способствовать выработке у студентов самостоятельного подхода к построению скелета сравнительно сложных органических молекул, способности предугадывать их свойства и возможное влияние на живой организм.

ОТВЕТЫ К ЗАДАНИЯМ КАТЕГОРИИ «ПРОВЕРЬ СЕБЯ»

Раздел I. *Тема 2:* 1а, 2б, 3б, 4б, 5в, 6б, 7в, 8г, 9б. *Тема 3:* 1б, 2а, 3а, 4г, 5в, 6а. *Тема 4:* 1в, 2а, 3б, 4б, 5г. *Тема 5:* 1б, 2г, 3б, 4а, 5б. *Тема 6:* 1б, 2г, 3а, 4а, 5б. *Тема 7:* 1б, 2в, 3г, 4а, 5б. *Тема 8:* 1) 3, 2, 1, 5; 2) 6, 1, 5, 3; 3) 1, 5, 2, 4; 4) 3, 1, 5, 2.

Раздел II. *Тема 1:* 1б, 2б, в, г, 3а,б,д, 4г, 5б,г, 6в, 7а. *Тема 2:* 1б, 2б, 3в, 4а, 5в, 6а. *Тема 3:* 1в, 2б, 3б, 4а, 5а, 6г. *Тема 4:* 1в, 2а, 3а, 4в, 5а. *Тема 5:* 1б, 2а, 3б, 4в, 5г. *Тема 6:* 1в, 2в, 3в, 4г, 5а, 6в.

Раздел III. *Тема 1:* 1а, 2б, 3в, 4б, 5в, 6г, 7в. *Тема 2:* 1б, 2г, 3б, 4в, 5а. *Тема 3:* 1б, 2б, 3в, 4а, 5б. *Тема 4:* 1г, 2в, 3г, 4б, 6в. *Тема 5:* 1г, 2а, 3в, 4в, 5б, 6в. *Тема 6:* 1б, 2г, 3в, 4б, 5в. *Тема 7:* 1в, 2г, 3в, 4в. *Тема 8:* 1б, 2в, 3в, 4а, 5а. *Тема 9:* 1г, 2а, 3а, 4б, 5а, 6б, 7а. *Тема 10:* 1в, 2в, 3б, 4в, 5г. *Тема 11:* 1в, 2г, 3г, 4б, 5б. *Тема 12:* 1а, 2в, 3в, 4б, 5в.

ЛИТЕРАТУРА

Основная

1. Галочкин А. И. Органическая химия. В 4 кн. : учеб. пособие для вузов / А. И. Галочкин, И. В. Ананьина. – М. : Дрофа, 2010. – Кн. 1 – 431 с.; Кн. 2 – 399 с.; Кн. 3 – 430 с.
2. Грандберг, И. И. Органическая химия : учебник для студентов вузов, обучающихся по агроном. спец. / И. И. Грандберг. – М. : Дрофа, 2001. – 672 с.
3. Иванов, В. Г. Органическая химия : учеб. пособие для студентов высш. пед. учеб. заведений / В. Г. Иванов, О. Н. Гева, Ю. Г. Гаверова. – М. : Академия, 2006. – 624 с.
4. Иванов, В. Г. Практикум по органической химии : учеб. пособие для студентов высш. пед. учеб. заведений / В. Г. Иванов, О. Н. Гева, Ю. Г. Гаверова. – М. : Академия, 2002. – 288 с.
5. Курц, А. Л. Задачи по органической химии с решениями : учеб. пособие для студентов вузов / А. Л. Курц. – М. : Бином. Лаборатория знаний, 2004. – 264 с.
6. Реутов, О. А. Органическая химия. В 4 ч. : учебник для студентов вузов, обучающихся по направлению и спец. «Химия» / О. А. Реутов, А. Л. Курц, К. П. Бутин. – М. : Бином. Лаборатория знаний, 2011. – Ч. 1. – 567 с. ; Ч. 2. – 623 с.; Ч. 3. – 544 с.

Дополнительная

1. Артеменко, А. И. Органическая химия : учебник для студентов вузов / А. И. Артеменко. – М. : Высш. шк., 2005. – 605 с.
2. Бакстон, Ш. Введение в стереохимию органических соединений / Ш. Бакстон. – М. : Мир, 2009. – 311 с.
3. Березин, Б. Д. Курс современной органической химии : учеб. пособие для вузов / Б. Д. Березин, Д. Б. Березин. – М. : Высш. шк., 2001. – 768 с.
4. Боровлев, И. В. Органическая химия: термины и основные реакции / И. В. Боровлев. – М. : Бином. Лаборатория знаний, 2010. – 360 с.
5. Грандберг, И. И. Органическая химия. Практические работы и семинарские занятия : учеб. пособие для вузов / И. И. Грандберг. – М. : Дрофа, 2008. – 352 с.
6. Денисов, В. Ю. Органическая химия : учебник для студентов вузов / В. Ю. Денисов. – М. : Высш. шк., 2009. – 544 с.
7. Зоммер, К. Химия : справочник школьника и студента / К. Зоммер, К. Х. Вюнш, М. Цеттлер. – М. : Дрофа, 2003. – 384 с.
8. Ким, А. М. Органическая химия : учеб. пособие / А. М. Ким. – Новосибирск : Сиб. унив. изд-во, 2002. – 971 с.
9. Моррисон, Р. Органическая химия : учебник для хим. вузов / Р. Моррисон, Р. Бойд. – М. : Мир, 1974. – 1132 с.
10. Несмеянов, А. Н. Начала органической химии. В 2 кн. / А. Н. Несмеянов, Н. А. Несмеянов. – М. : Химия, 1974. – Кн. 1. – 624 с.; Кн. 2. – 744 с.
11. Сайкс, П. Механизмы реакций в органической химии / П. Сайкс. – М. : Химия, 1991. – 448 с.
12. Травень, В. Ф. Органическая химия : учебник для вузов : В 2 т. / В. Ф. Травень. – М. : Академкнига, 2004. – Т. 1. – 727 с. ; Т. 2. – 582 с.
13. Тюкавкина, Н. А. Биоорганическая химия : учебник для вузов / Н. А. Тюкавкина, Ю. И. Бауков. – М. : Дрофа, 2006. – 542 с.
14. Джоуль, Дж. Химия гетероциклических соединений : учебник / Дж. Джоуль ; пер. с англ. Ф. В. Зайцевой, А. В. Карчава ; под. ред. М. А. Юровской. – М. : Мир, 2009. – 728 с.

ИНТЕРНЕТ-РЕСУРСЫ

1. Электронная библиотека по химии и технике. Механизмы реакций и способы синтеза органических соединений. На данном сайте содержатся доступные сканированные учебные издания по органической химии. – Режим доступа : <http://rushim.ru/books/mechanizms/mechanizms.htm>.

2. Справочник по химии для школьников и студентов. Полезная информация по химии: учебно-справочный материал, толковый словарь, решение задач, тесты, повседневная химия, анимации, химические фокусы, анекдоты и мн. др. – Режим доступа : <http://www.schoolchemistry.by.ru>.

3. Органическая химия: электронный учебник. Учебное пособие по органической химии. Содержит рисунки, демонстрации, обучающие игры, примеры решения задач. – Режим доступа : <http://www.chemistry.ssu.samara.ru/index.html>.

4. Углубленный курс органической химии: часть первая. Курс лекций: строение органических соединений, алканы, алкены, алкины. – Режим доступа : <http://www.chem.asu.ru/abitur/scholl/lekzi-1.pdf>.

5. Углубленный курс органической химии: часть вторая. Лекции по органической химии: арены, природные источники углеводов, кислородсодержащие соединения. – Режим доступа : <http://www.chem.asu.ru/abitur/scholl/lekzi-2.pdf>.

6. Программное обеспечение по химии. Аннотированные ссылки на существующие программные ресурсы по химии. – Режим доступа : <http://chemicsoft.chat.ru>.

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ.....	3
РАЗДЕЛ I. ОСНОВНЫЕ ВОПРОСЫ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ.....	5
Тема 1. Введение в органическую химию. Теория строения органических соединений А. М. Бутлерова.....	5
Тема 2. Атомы, молекулы, химическая связь.....	11
Тема 3. Теория направленных валентностей. Гибридизация орбиталей.....	27
Тема 4. Распределение электронной плотности в молекуле. Индуктивный и мезомерный эффекты. Понятие о резонансе.....	36
Тема 5. Кислотность и основность в органической химии.....	45
Тема 6. Стереохимия.....	58
Тема 7. Классификация и механизм органических реакций.....	72
Тема 8. Классификация и номенклатура органических соединений.....	89
РАЗДЕЛ II. УГЛЕВОДОРОДЫ.....	97
Тема 1. Предельные углеводороды (алканы).....	97
Тема 2. Алкены.....	120
Тема 3. Алкины.....	135
Тема 4. Алкадиены.....	146
Тема 5. Циклоалканы, терпены.....	156
Тема 6. Ароматические углеводороды.....	170
РАЗДЕЛ III. ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ.....	186
Тема 1. Галогенпроизводные углеводородов.....	186
Тема 2. Серосодержащие органические соединения.....	194
Тема 3. Нитросоединения.....	203
Тема 4. Амины.....	210
Тема 5. Спирты.....	228
Тема 6. Фенолы.....	240
Тема 7. Простые эфиры.....	249
Тема 8. Карбонильные соединения.....	255
Тема 9. Карбоновые кислоты.....	277
Тема 10. Производные карбоновых кислот.....	294
Тема 11. Монофункциональные производные карбоновых кислот.....	308
Тема 12. Гетероциклические соединения.....	322
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	349
ОТВЕТЫ К ЗАДАНИЯМ КАТЕГОРИИ «ПРОВЕРЬ СЕБЯ».....	350
ЛИТЕРАТУРА.....	351
ИНТЕРНЕТ-РЕСУРСЫ.....	352

Учебное издание

**ЖУКОВА Наталья Вячеславовна
АЛЯМКИНА Елена Андреевна
ЯМАШКИН Семен Александрович**

ОСНОВЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Учебное пособие

Редактор и корректор *О. С. Кирдяшова*
Компьютерная верстка *Н. В. Жуковой*
Дизайн обложки *О. Р. Кармышевой*

Подписано в печать 23.10.12 г.

Формат 60×84 1/16. Печать ризография. Гарнитура Times New Roman.

Усл. печ. л. 20,6. Тираж 100 экз. Заказ № 137.

ФГБОУ ВПО «Мордовский государственный педагогический институт
имени М. Е. Евсевьева»

Редакционно-издательский центр
430007, г. Саранск, ул. Студенческая, 11а