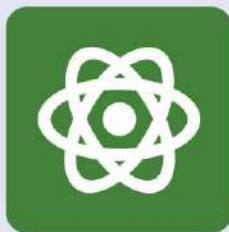
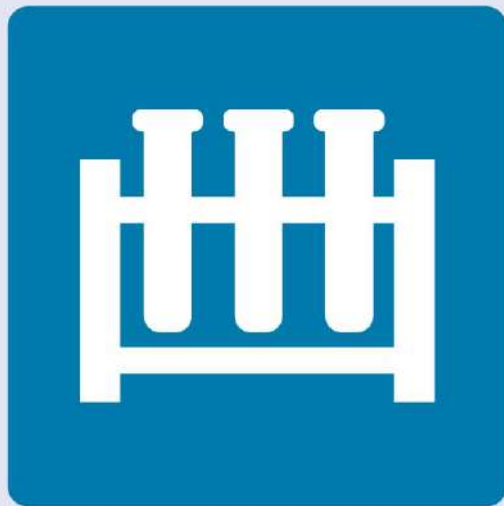


А. А. Карцова
А. Н. Лёвкин



САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ *для школьников*



САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

А. А. Карцова, А. Н. Лёвкин

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ДЛЯ ШКОЛЬНИКОВ

Учебное пособие

2-е издание



ИЗДАТЕЛЬСТВО САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

УДК 373.54
ББК 24я72
К27

Рецензенты: д-р пед. наук, проф. *М. А. Шаталов* (Ленингр. обл. ин-т развития образования); канд. хим. наук, доц. *М. К. Толетова* (Рос. гос. пед. ун-т им. А. И. Герцена); заслуженный учитель РФ *С. Е. Домбровская* (С.-Петерб. академия постдипломного пед. образования)

*Рекомендовано к печати
учебно-методической комиссией Института химии
Санкт-Петербургского государственного университета*

Карцова А. А., Лёвкин А. Н.

К27 Органическая химия для школьников: учеб. пособие. 2-е изд. —
СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2021. — 382 с.
ISBN 978-5-288-06109-7

Содержание пособия соответствует федеральному компоненту государственных образовательных стандартов среднего (полного) общего образования. В пособии в доступной форме рассмотрены принципиальные вопросы курса органической химии. Авторский подход к подаче материала предполагает возникновение у обучающегося системы химических знаний. Все параграфы снабжены задачами, способствующими закреплению пройденного материала.

Пособие адресовано учащимся 10-х классов средних общеобразовательных школ с углубленным изучением химии. Оно может быть полезно учителям и учащимся старших классов общеобразовательных школ при подготовке к ЕГЭ.

УДК 373.54
ББК 24я72

ISBN 978-5-288-06109-7

© Санкт-Петербургский
государственный
университет, 2021
© А. А. Карцова,
А. Н. Лёвкин, 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	7
ГЛАВА 1. ВВЕДЕНИЕ В ОРГАНИЧЕСКУЮ ХИМИЮ	9
§ 1. Теория химического строения органических соединений А. М. Бутлерова	9
§ 2. Классификация органических соединений	19
§ 3. Строение атомов	24
§ 4. Типы и характеристики химической связи	28
§ 5. Первоначальные представления о типах и механизмах органических реакций	34
ГЛАВА 2. АЛКАНЫ	39
§ 6. Изомерия и номенклатура алканов.....	39
§ 7. Гомологи. Гомологический ряд алканов	49
§ 8. Строение молекул алканов. Физические свойства алканов.....	53
§ 9. Химические свойства алканов.....	60
§ 10. Получение и применение алканов	67
ГЛАВА 3. НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ И ЦИКЛОАЛКАНЫ.....	72
§ 11. Алкены: гомологический ряд, номенклатура, изомерия. Строение молекул алкенов	72
§ 12. Физические и химические свойства алкенов.....	78

§ 13. Получение и применение алкенов	90
§ 14. Циклоалканы: изомерия, номенклатура, физические свойства и получение	94
§ 15. Строение и химические свойства циклоалканов.....	98
§ 16. Алкины: изомерия и номенклатура. Строение молекулы ацетилена...	103
§ 17. Физические и химические свойства алкинов	107
§ 18. Получение и применение алкинов	115
§ 19. Классификация, номенклатура и изомерия алкадиенов. Методы получения алкадиенов	117
§ 20. Строение и свойства дивинила	121
§ 21. Каучук. Резина	124
ГЛАВА 4. АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ	128
§ 22. Бензол: история открытия и установления его структуры. Физические свойства бензола.....	128
§ 23. Электронное и пространственное строение бензола. Изомерия и номенклатура аренов	134
§ 24. Химические свойства и применение бензола	138
§ 25. Химические свойства и получение гомологов бензола.....	144
§ 26. Конденсированные ароматические углеводороды	150
§ 27. Природные источники углеводородов. Нефть.....	156
ГЛАВА 5. ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ. СПИРТЫ. ФЕНОЛЫ	161
§ 28. Галогенопроизводные углеводородов.....	161
§ 29. Спирты: классификация, изомерия, номенклатура и методы получения	166
§ 30. Физические и химические свойства спиртов. Водородная связь	174
§ 31. Многоатомные спирты	181
§ 32. Фенолы: классификация, особенности строения, физические свойства. Получение и применение фенола	186
§ 33. Химические свойства фенола	192
§ 34. Простые эфиры	197
ГЛАВА 6. КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ	204
§ 35. Альдегиды и кетоны: классификация, номенклатура, изомерия и физические свойства	204
§ 36. Получение альдегидов и кетонов. Строение карбонильной группы	211
§ 37. Химические свойства альдегидов и кетонов.....	217
§ 38. Важнейшие представители альдегидов и кетонов.....	224

ГЛАВА 7. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ.....	228
§ 39. Классификация, изомерия и номенклатура карбоновых кислот	228
§ 40. Строение карбоновых кислот, их физические и химические свойства	235
§ 41. Важнейшие представители карбоновых кислот	242
§ 42. Гидроксикислоты и кетокислоты. Оптическая изомерия.....	250
§ 43. Сложные эфиры	257
§ 44. Жиры: строение, свойства, применение и роль в природе	263
ГЛАВА 8. УГЛЕВОДЫ.....	270
§ 45. Классификация углеводов. Глюкоза	270
§ 46. Химические свойства глюкозы и ее получение	279
§ 47. Дисахариды	286
§ 48. Полисахариды	289
ГЛАВА 9. АМИНЫ.....	297
§ 49. Классификация, номенклатура, изомерия и получение аминов	297
§ 50. Электронное и пространственное строение аминов. Химические свойства аминов	306
ГЛАВА 10. АМИНОКИСЛОТЫ. БЕЛКИ.....	316
§ 51. Классификация, изомерия, номенклатура аминокислот	316
§ 52. Свойства аминокислот и способы их получения	326
§ 53. Белки	333
ГЛАВА 11. ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ. НУКЛЕИНОВЫЕ КИСЛОТЫ.....	343
§ 54. Общая характеристика гетероциклических соединений	343
§ 55. Нуклеиновые кислоты	357
ГЛАВА 12. ОБОБЩАЮЩИЕ РАЗДЕЛЫ КУРСА ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ.....	365
§ 56. Теория химического строения органических соединений как основа курса органической химии.....	365
§ 57. Полимеры.....	375
Литература.....	381

ПРЕДИСЛОВИЕ

В 1857 году немецкий химик Август Кекуле (Friedrich August Kekulé von Stradonitz) определил органическую химию как химию соединений углерода. Молекулы всех органических соединений содержат углерод.

Число всех известных в настоящее время неорганических соединений составляет немногим более полумиллиона, а органических — превысило 115 миллионов! Ежегодно число известных органических веществ увеличивается более чем на 100 тысяч. Многие органические вещества выделены из природных источников (например, белки, сахар, глюкоза, ванилин, лимонная кислота и т. д.). Но большинство из них синтезировано в химических лабораториях.

В изучении органической химии вам будет помогать это учебное пособие.

После краткого теоретического введения подробно рассматриваются различные классы органических веществ. Изучение каждого из них подчиняется определенной логике. Последовательность изложения такова: определение (какие вещества и по какому признаку относят к данному классу), гомология и изомерия веществ данного класса, номенклатура (система составления названий), пространственно-электронное строение молекул, прогноз реакционной способности, физические и химические свойства, получение и применение. Вопросы и упражнения в конце параграфов помогут вам усвоить материал и развить умения практического использования полученных знаний.

Курсивом выделены новые понятия, которые впервые встречаются в учебнике либо на которые при чтении параграфа надо обратить особое внимание.

На протяжении всего курса при описании свойств органических соединений различных классов подтверждаются основные положения теории строения органических соединений А.М.Бутлерова. Изложение материала завершается итоговой главой, посвященной современному состоянию данной теории. В учебное пособие включены также исторические сведения об открытии органических соединений, биографические справки о тех, кто стоял у истоков этой науки, и тех, кто способствовал ее эволюции. В пособии подробно рассматриваются вопросы, которые являются центральными для понимания органической химии (генетическая связь между основными классами органических соединений, механизмы реакций, электронные эффекты и т. д.), а представленные схемы позволяют систематизировать пройденный материал, облегчая его усвоение.

ГЛАВА 1

Введение в органическую химию

§ 1. ТЕОРИЯ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ А. М. БУТЛЕРОВА

Возникновение органической химии как науки

Термин «органическая химия» был введен в 1808 году шведским химиком Иёном Якобом Берцелиусом (Jöns Jakob Berzelius; 1779–1848). По Берцелиусу, цель органической химии состоит «в описании внутренней структуры растений, животных и химических процессов, из которых состоит жизнь», и, соответственно, органическими назывались такие соединения, которые являлись продуктами жизнедеятельности растительных и животных организмов.

Немецкий химик Август Кекуле (Friedrich August Kekulé von Stradonitz) в своем учебнике (1861) определил органическую химию как *химию углерода*. Характерной особенностью элемента углерода является способность его атомов соединяться прочными ковалентными связями друг с другом с образованием разнообразных по структуре и размерам углеродных цепочек.

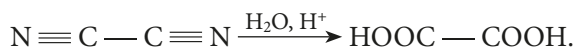
Позднее (1889) профессор Берлинского университета Карл Шорлеммер (Karl Schorlemmer) определил органическую химию как химию углеводов (C_xH_y) и их производных. Органические соединения образованы в основном такими элементами, как углерод (он входит в состав молекул всех органических веществ), водород, кислород, азот, галогены, сера, фосфор, называемыми *органогенами*.

Органическая химия возникла как химия соединений растительного и животного происхождения. Прежде всего человек познакомился с теми органическими соединениями, которые служили ему в повседневной жизни. Двенад-

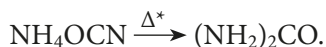
цать веков алхимического периода (IV–XVI века) способствовали появлению и совершенствованию различных методов переработки растительного сырья.

Многие из природных органических веществ еще в древности использовались в различных производствах, например при изготовлении красителей и лекарственных препаратов. При нагревании и воздействии химических реагентов органические соединения превращались в неорганические. А вот обратное превращение — переход веществ «неживой» (минеральной) природы к «живой» (органической) — считалось невозможным без участия чего-то свыше, от человека не зависящего. Полагалось, что в живом организме процессы жизнедеятельности регулирует особое начало, называемое «жизненной силой». Тем не менее экспериментальные факты опровергали участие жизненной силы в химических превращениях органических соединений.

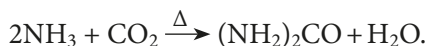
Получение в 1824 году Фридрихом Вёлером (Friedrich Wöhler; 1800–1882), учеником Берцелиуса, органического соединения (*щавелевой кислоты*) при гидролизе неорганического (*дициана*) осталось практически незамеченным:



В 1828 году Вёлер сообщает о превращении неорганического соединения цианата аммония в мочевины — конечный продукт метаболизма (от греч. *metabole* — перемена, превращение) белков:

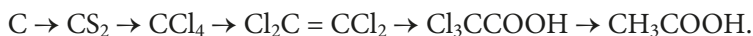


И в этом же году ученый осуществляет направленный синтез мочевины из неорганических соединений — аммиака и углекислого газа:



Реакция проходила при высокой температуре и давлении, но вот жизненная сила здесь была ни при чем. «...Я не в силах больше молчать, — пишет Вёлер своему учителю, — и должен сообщить Вам, что могу получить мочевины без помощи почек собаки, человека и вообще без участия какого-либо живого существа...»

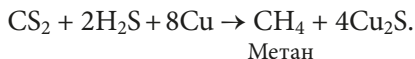
В 1845 году ученик Вёлера немецкий химик Адольф Кольбе (Adolph Wilhelm Hermann Kolbe; 1818–1884), используя в качестве исходного сырья уголь, синтезирует по следующей схеме органические кислоты — трихлоруксусную и уксусную:



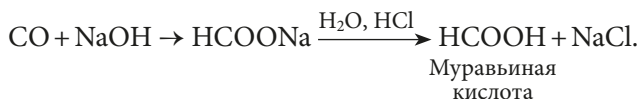
* Данный символ указывает на протекание химической реакции при повышенной температуре.

Работы по синтезу органических соединений из неорганических, выполненные французским химиком Марселеном Бертло (Marcellin Berthelot; 1827–1907), также убедительно показали несостоятельность гипотезы «жизненной силы».

Пропуская над раскаленной медью сероуглерод и сероводород, ученый получает метан:



Взаимодействием оксида углерода(II) с раствором щелочи и последующим гидролизом образовавшейся соли Бертло синтезирует муравьиную кислоту:



Теория химического строения органических соединений А. М Бутлерова

19 сентября 1861 года на химической секции 36-го съезда немецких врачей и естествоиспытателей в г. Шпейере профессор Казанского университета Александр Михайлович Бутлеров сформулировал основные положения *теории строения органических соединений*.

Какие факты и положения, установленные ранее, способствовали возникновению этой теории и предшествовали ей?

Во-первых, появление *деструктурных теорий*, среди которых важнейшими являются *электрохимическая теория* Берцелиуса, *теория радикалов* Ю. Либиха (Justus von Liebig), *теория типов* Ш. Жерара (Charles Frédéric Gerhardt) и О. Лорана (Auguste Laurent).

По теории Берцелиуса, любое органическое соединение может быть представлено как состоящее из двух разноименно заряженных частей: положительной и отрицательной. Химические реакции с участием таких органических веществ происходят в строгом соответствии со следующим принципом: положительно заряженный фрагмент молекулы может замещаться только на положительную частицу, а отрицательный — на отрицательную. Проведенные в 1828 году опыты французского химика Жан Батиста Дюма (Jean-Baptiste Andre Dumas) по хлорированию органических веществ нанесли ощутимый удар по этой теории: атом водорода (по классическим представлениям «положительный») в молекуле органического соединения замещался на атом хлора («отрицательный»).

Теория радикалов Либиха рассматривала органические соединения как состоящие из неизменяемой и изменяемой в процессе химических превращений частей. Неизменяемую часть Либих назвал *радикалом*.

Суть *теории типов* французских химиков Жерара и Лорана заключалась в следующем: известные органические вещества были подразделены на самостоятельные группы («типы»), где прототипом каждого из классов являлось какое-либо неорганическое соединение: водород, хлороводород, вода, аммиак. На основе теории типов были предсказаны, а затем и синтезированы органические амины, ангидриды карбоновых кислот и т. д.

При этом ни одна из доструктурных теорий не смогла объяснить такое явление, как *изомерия*.

Слово «изомер» (греч. *izos* — равный и *meros* — доля, часть) впервые прозвучало в 1830 году. Предложив этот термин, Й. Я. Берцелиус обобщил всю имевшуюся к тому времени информацию о соединениях, молекулы которых имеют одинаковый качественный и количественный состав, но разные свойства.

Изомерия в органической химии чрезвычайно распространенное явление.

В 1852–1856 годах публикуются работы английского химика Эдуарда Франкланда (Edward Frankland) о валентности (лат. *valentia* — сила).

Мерой валентности является число химических связей, образуемых данным атомом с другими атомами.

В 1860 году в Германии в г. Карлсруэ состоялся первый Международный конгресс химиков, на котором были определены такие важные понятия, как *атом, молекула, эквивалент, частица*; заслушаны доклады Августа Кекуле о четырехвалентности атома углерода в органических соединениях и Арчибальда Купера (Archibald Scott Couper) о способности углерода соединяться в цепочки.

Вот такой массив информации предшествовал теории строения органических соединений А. М. Бутлерова, основные положения которой сводятся к следующему:

- 1) атомы в молекулах соединяются в строго определенном порядке в соответствии с валентностью элементов;
- 2) свойства веществ зависят не только от качественного и количественного состава их молекул, но и от того, в каком порядке соединены атомы в молекулах, т. е. от химического строения;
- 3) атомы в молекулах взаимно влияют друг на друга;
- 4) свойства веществ позволяют делать заключение относительно их строения, и, наоборот, зная химическое строение органического соединения, можно прогнозировать его свойства;
- 5) химическое строение веществ может быть установлено химическими методами.

Содержание теории химического строения будет раскрываться на протяжении всего изучаемого курса органической химии. Пока лишь отметим, что



Александр Михайлович Бутлеров (1828–1886)

В докладе «О химическом строении» на съезде немецких естествоиспытателей и врачей (сентябрь 1861 года) сформулировал основные положения теории химического строения органических соединений. Он объяснил явление изомерии, предсказал новые виды изомерии для углеводородов и спиртов. Профессорская деятельность Бутлерова проходила в трех высших учебных заведениях: Казанском, Петербургском университетах и на Высших женских курсах. Среди его учеников — В. В. Марковников, А. Н. Попов, А. М. Зайцев, А. Е. Фаворский, И. Л. Кондаков.

она послужила тем фундаментом, на котором и строится здание органической химии. Именно теория строения органических соединений объяснила причину существования изомеров, молекулы которых имеют одинаковый качественный и количественный состав, но разное строение, поэтому и обладают различными свойствами.

Современная теория химического строения претерпела эволюцию, важнейшие направления которой:

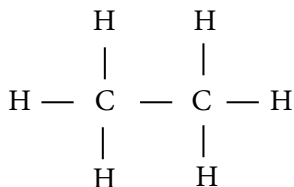
- формирование *электронных теорий в органической химии*, позволивших установить зависимость химического поведения органических веществ от их электронного строения;
- *стереохимические учения*, выявившие связь химических свойств веществ с их пространственным строением.

Таким образом, в настоящее время под *химическим строением* веществ понимают не только порядок соединения атомов в их молекулах, но также электронное и пространственное строение этих молекул.

Структурные формулы органических веществ

Теория строения органических соединений А. М. Бутлерова утверждает, что атомы в молекулах соединяются в строго определенном порядке в соответствии с валентностью элементов и свойства веществ зависят не только от того, какие атомы и в каком количестве входят в состав молекулы, но и в каком порядке они соединены. Этот *порядок* Бутлеров называл *химическим строением*.

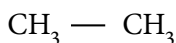
Рассмотрим порядок соединения атомов в молекуле углеводорода этана (C_2H_6), не забывая о том, что атом углерода в органических соединениях всегда четырехвалентен:



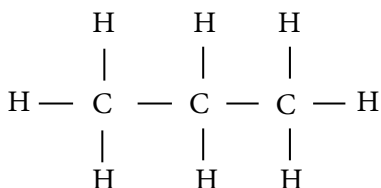
Формула, в которой отражен порядок соединения атомов и каждая ковалентная связь представлена в виде валентного штриха, называется *структурной формулой*. Каждому конкретному веществу соответствует одна структурная формула.

Химики-органики часто используют иную форму записи: валентными штрихами обозначаются лишь углерод-углеродные связи C—C. Такие формулы называются *сокращенными структурными формулами*.

Например, ту же молекулу этана (C₂H₆) можно записать следующим образом:



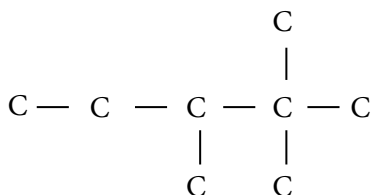
Составим развернутую и сокращенную структурные формулы другого углеводорода — пропана C₃H₈, молекула которого содержит три углеродных атома:



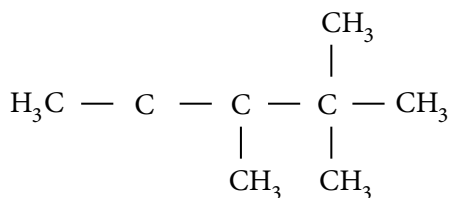
При работе с сокращенными структурными формулами важно научиться преобразовывать углеродный скелет молекулы в подобную форму.

Приведем соответствующие примеры.

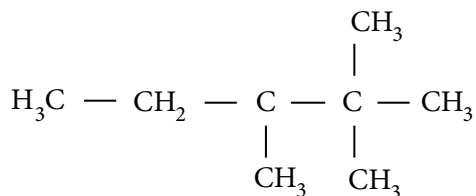
Ниже изображен углеродный скелет молекулы углеводорода изооктана:



Атом углерода, соединенный с одним углеродным атомом, называется *первичным*. В предложенной структуре имеется пять первичных углеродных атомов. Для насыщения валентности каждого из этих атомов углерода до четырех потребуется еще три ковалентные связи с тремя водородными атомами:



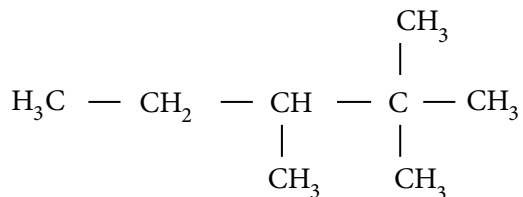
Атом углерода, соединенный с двумя соседними углеродными атомами, называется *вторичным*. В данной структуре — один вторичный атом углерода. Такой атом может быть соединен еще с двумя одновалентными атомами водорода:



Атом углерода, соединенный с тремя соседними углеродными атомами, называется *третичным*. Три валентности у него заняты для образования связей с соседними углеродными атомами, и только одна свободна. Он может быть соединен еще лишь с одним атомом водорода.

И наконец, атом углерода, связанный с четырьмя углеродными атомами, называется *четвертичным*. Все четыре его валентности заняты, поэтому и водородные атомы при нем отсутствуют.

Получаем следующий вид сокращенной структурной формулы углеводорода:



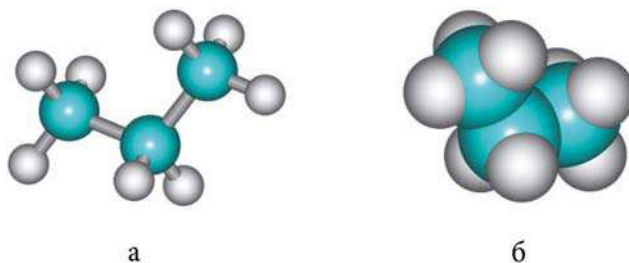


Рис. 1.1. Шаростержневая (а) и масштабная (б) модели молекулы пропана

Для более наглядного представления строения органических соединений используются модели. Они отражают не только порядок соединения атомов в молекуле, но и расположение их в пространстве. Химики-органики широко используют шаростержневые и масштабные модели, или *модели Стюарта — Бриглеба* (рис. 1.1).

Шаростержневые модели достаточно наглядны. Но более адекватны реальной конфигурации молекул масштабные модели. При образовании ковалентных связей происходит перекрывание атомных орбиталей, атомы образуют единую систему с несколькими ядрами и общей электронной оболочкой. Размеры шариков в масштабных моделях отражают и соотношение между радиусами атомов разных химических элементов.

Понятие изомерии

Почему же разные вещества, имеющие одинаковый качественный и количественный состав молекул, отличаются по свойствам? Почему одной и той же молекулярной формуле может соответствовать несколько различных соединений?

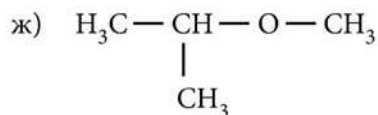
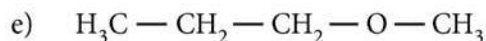
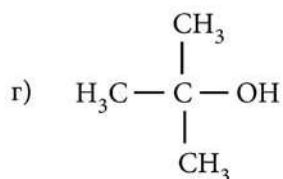
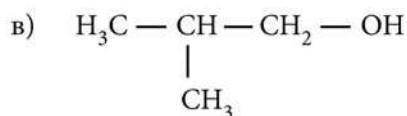
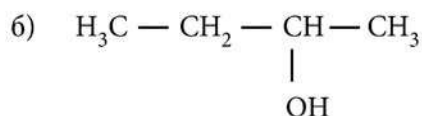
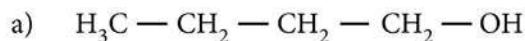
Ответ на этот вопрос дает одно из положений теории химического строения А. М. Бутлерова:

свойства веществ зависят не только от качественного и количественного состава их молекул, но и от того, в каком порядке соединены атомы в молекулах, т. е. от химического строения.

Изомеры — вещества, молекулы которых имеют одинаковый качественный и количественный состав, но разные свойства вследствие различного химического строения.

Явление существования изомеров называют *изомерией*.

Рассмотрим различие в строении изомерных органических соединений, имеющих одинаковую молекулярную формулу $C_4H_{10}O$. Составим их возможные структурные формулы:



Убедитесь, что все семь приведенных структур соответствуют молекулярной формуле состава $C_4H_{10}O$. Среди них есть бутиловый спирт (а) и диэтиловый эфир (д). В молекуле бутилового спирта один из атомов водорода связан с атомом кислорода, а в молекуле диэтилового эфира все водородные атомы соединены только с атомами углерода. Именно поэтому бутиловый спирт может реагировать с металлическим натрием, замещая атом водорода, связанный с кислородным атомом. Диэтиловый эфир в эту реакцию не вступает.

С увеличением числа углеродных атомов в молекуле органического соединения растет и число возможных изомеров.

Различают *структурную* и *пространственную (стерео-)* изомерию.

К первому типу относят изомерию углеродного скелета, положения кратных (двойных или тройных) связей и функциональных групп ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$ и т. д.), изомерию между различными классами органических соединений (межклассовую изомерию, или *метамерию*).

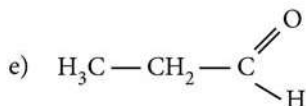
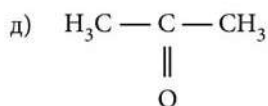
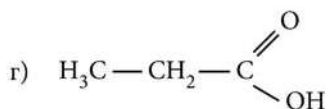
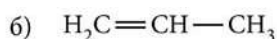
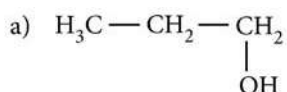
В стереоизомерах порядок соединения атомов в молекулах совпадает, а их пространственное расположение различается. Это вызывает различие в их свойствах. Все типы изомерии будут последовательно изучаться нами в курсе органической химии.

Пока же сделаем главный вывод: *свойства вещества определяются его составом и строением*.

Если вещества имеют одинаковый состав, но разное строение, их свойства будут различаться.

ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Какие особенности электронного строения атома углерода позволили ему стать основным элементом органической химии?
2. Каким образом теория строения органических соединений А. М. Бутлерова объяснила такое явление, как изомерия?
3. Подтвердите на примерах неорганических соединений положение теории строения Бутлерова о том, что свойства веществ позволяют сделать заключение относительно их строения, и, наоборот, зная химическое строение органического соединения, можно прогнозировать его свойства.
4. Напишите полные и структурные формулы углеводородов состава C_5H_{12} и C_4H_8 . Укажите типы атомов углерода в формулах (первичные, вторичные, третичные, четвертичные).
5. Составьте структурные формулы изомеров, отвечающих молекулярной формуле: а) C_4H_{10} ; б) $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$; в) C_3H_6 ; г) $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$; д) $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$.
6. Среди веществ, формулы которых приведены ниже, найдите изомеры:



7. Приведите примеры изомерии в неорганической химии.

8. Массовая доля углерода в некотором углеводороде составляет 84%. Его пар в 3,125 раз тяжелее кислорода. Определите молекулярную формулу углеводорода и составьте структурные формулы соответствующих изомеров. Дайте им названия.

§ 2. КЛАССИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

При классификации органических соединений учитывают особенности углеродного скелета молекулы, выделяя две большие группы органических веществ: соединения с открытой цепью — *алифатические* (от греч. *aleiphatos* — масло, смола, жир) и соединения с замкнутыми (циклическими) структурами — *циклические*.

Циклические соединения подразделяются на *карбоциклические* (циклы построены только из атомов углерода) и *гетероциклические* (наряду с атомами углерода в циклах содержатся также атомы азота, кислорода или серы).

Карбоциклические подразделяют на *алициклические* (алифатические циклические) и *ароматические*, имеющие в составе молекул устойчивую циклическую группировку атомов с особым типом связей.

Классификация углеводов

Углеводы — вещества, молекулы которых образованы только атомами углерода и водорода C_xH_y . Они подразделяются на *алифатические* и *циклические*.

В алифатических углеводах углеродные атомы в молекулах связаны в открытые (разветвленные и неразветвленные) цепи.

Углеводы с открытой углеродной цепью называют еще *ациклическими* (греч. *a* — не).

Углеводы с замкнутой в цикл цепью — *циклические* — могут быть *алициклическими* (алифатическими циклическими) и *ароматическими* (рис. 1.2).

Формулы циклических углеводов можно записывать в виде правильных многоугольников. В вершине каждого угла подразумевается наличие атома углерода. Атомы водорода не обозначаются, но их столько, сколько требуется для полного насыщения четырех валентностей каждого углеродного атома.

Если молекулы углеводов содержат только одинарные связи, их называют *предельными* или *насыщенными*. Если в составе молекул углеводов имеются кратные связи (двойные или тройные), их называют *непредельными* или *ненасыщенными*.

Основными классами *алифатических углеводов* являются *алканы*, *алкены*, *алкины* и *алкадиены* (рис. 1.3).

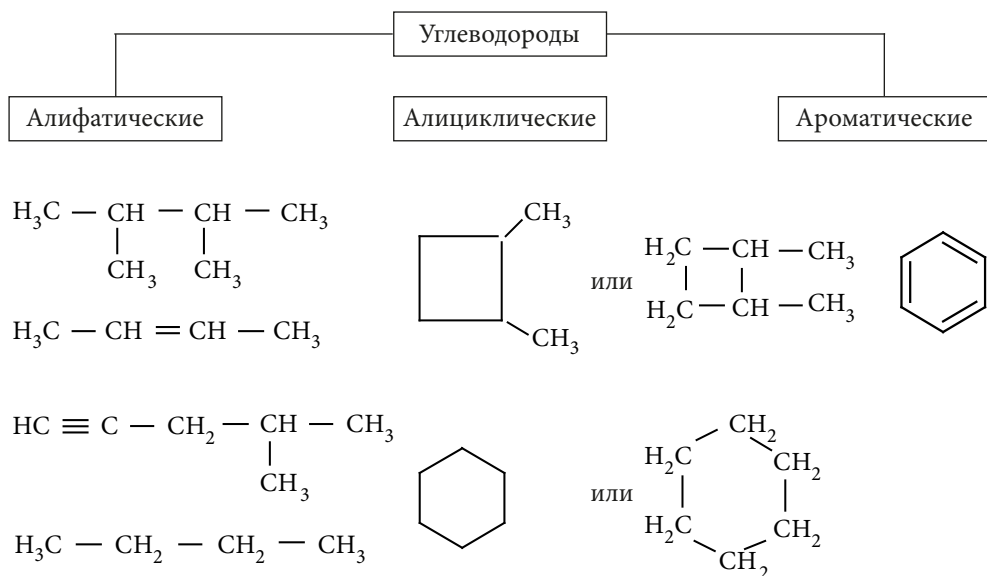


Рис. 1.2. Схема классификации углеводородов в зависимости от строения углеродной цепи

В молекулах алканов все связи одинарные (σ -связи); в молекулах алкенов присутствует одна двойная ($\sigma + \pi$) связь, остальные — одинарные; в молекулах алкинов — одна тройная ($\sigma + 2\pi$), остальные — одинарные; в молекулах диенов — две двойные связи (остальные — одинарные), приставка «ди-» указывает на наличие двух двойных связей.

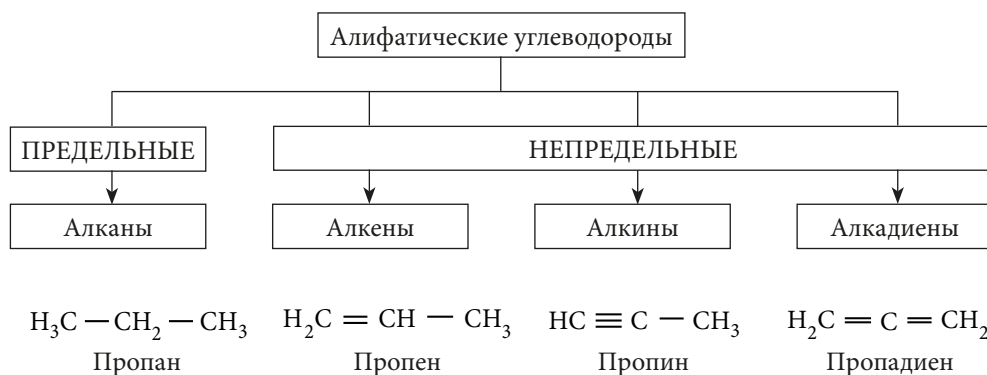


Рис. 1.3. Схема классификации углеводородов в зависимости от наличия одинарных или кратных связей

Суффикс в названии углеводорода указывает на принадлежность к тому или иному классу углеводородов (алкан, алкен, алкин).

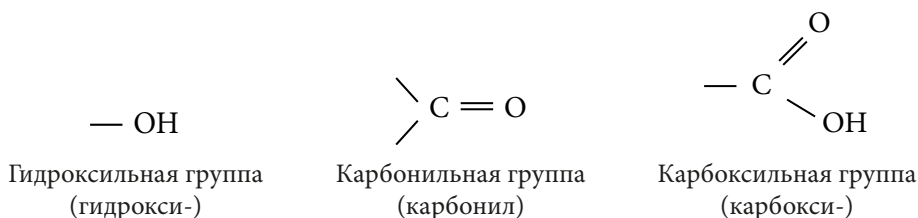
Молекулы циклических углеводородов также могут содержать кратные связи. Особый класс составляют *ароматические углеводороды (арены)*.

Классификация кислородсодержащих органических соединений

Принадлежность к определенному классу органических соединений определяется наличием конкретной *функциональной группы*.

Функциональная группа — группа химически связанных атомов, определяющая свойства того или иного класса органических веществ.

Среди различных кислородсодержащих функциональных групп наиболее распространены следующие:



Основные классы кислородсодержащих органических веществ представлены в табл. 1.1.

Таблица 1.1. Основные классы кислородсодержащих органических веществ

Функциональная группа	Гидроксил — OH	Карбонил $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} = \text{O} \\ \diagdown \end{array}$		Карбоксил $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{— C} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$
Класс	Спирты	Альдегиды	Кетоны	Карбоновые кислоты
Пример	$\text{H}_3\text{C—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH}$ Пропанол-1	$\text{H}_3\text{C—CH}_2\text{—C(=O)H}$ Пропаналь	$\text{H}_3\text{C—C(=O)—CH}_3$ Пропанон	$\text{H}_3\text{C—CH}_2\text{—C(=O)OH}$ Пропановая кислота

Классификация азотсодержащих органических веществ

Среди азотсодержащих органических веществ можно выделить такие классы органических веществ, как *амины*, *нитросоединения*, *нитрилы* и т. д. (табл. 1.2). В молекулах нитросоединений нитрогруппа $-\text{NO}_2$ соединена непосредственно с углеродным атомом, а в молекулах нитроэфиров эта группа соединена с атомом углерода через кислород.

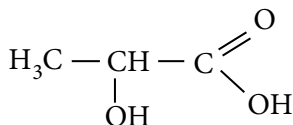
Таблица 1.2. Некоторые классы азотсодержащих органических веществ

Функциональная группа	Аминогруппа $-\text{NH}_2$	Нитрогруппа $-\text{NO}_2$		Цианогруппа $-\text{C} \equiv \text{N}$
Класс	Амины	Нитросоединения	Нитроэфиры	Нитрилы
Пример	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ 1-Аминопропан	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NO}_2$ 1-Нитропропан	$\text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2$ $\begin{array}{c} \quad \quad \\ \text{O}_2\text{N} \quad \text{ONO}_2 \quad \text{ONO}_2 \end{array}$ Нитроглицерин	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{C} \equiv \text{N}$ Пропионитрил

Кроме перечисленных классов органических веществ существуют и другие (серо- и фосфорсодержащие, металлоорганические соединения и т. д.)

В молекулах органических соединений может находиться несколько функциональных групп. Если группы одинаковы, эти соединения относят к *полифункциональным*; если они различны — к *гетерофункциональным*.

Так, молочная кислота — гетерофункциональное производное: ее молекула содержит группы $-\text{COOH}$ и $-\text{OH}$. Она может проявлять свойства как карбоновых кислот, так и спиртов:

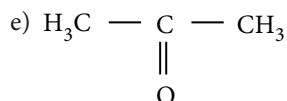
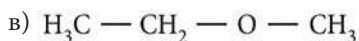
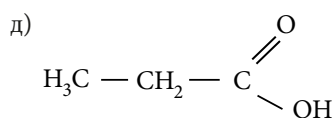
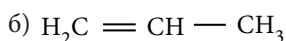
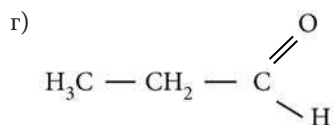
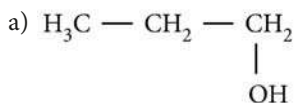


Молочная кислота

Различные функциональные группы могут взаимно влиять друг на друга, обуславливая появление новых свойств.

ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Составьте структурные формулы изомеров, отвечающих молекулярной формуле C_2H_4O и принадлежащих к разным классам органических веществ. Укажите эти классы.
2. Какие из следующих органических соединений являются моно-, а какие — полифункциональными соединениями: CH_3COOH — уксусная кислота; $CH_2(OH)-CH(OH)-CH_2(OH)$ — глицерин; H_2N-CH_2-COOH — аминокислота; CH_3-CH_2Cl — хлорэтан; $CHCl_3$ — хлороформ; $CH_3-CH(OH)-COOH$ — молочная кислота. Назовите функциональные группы, входящие в состав молекул этих соединений.
3. Известно, что молекулярная формула (брутто-формула) отражает только качественный и количественный состав молекул, но не дает информации о строении органического соединения, которое для одной и той же брутто-формулы может различаться. Запишите возможные структурные формулы для соединений состава $C_4H_6Cl_2$.
4. Найдите изомеры среди веществ, формулы которых приведены ниже. Укажите, к каким классам органических веществ они относятся:



5. При сгорании 3,6 мг некоторого углеводорода плотность паров по водороду которого равна 36, образовалось 11 мг углекислого газа и 5,4 мг воды. Установите молекулярную формулу углеводорода и составьте структурные формулы соответствующих изомеров.

§ 3. СТРОЕНИЕ АТОМОВ

Краткая характеристика субатомных частиц

Прежде чем обсудить строение органических соединений, вспомним основные сведения о строении атомов.

Атом — мельчайшая частица химического элемента. Атом неделим химическими методами.

Ядро атома образовано протонами и нейтронами. Электронная оболочка образована электронами. Протоны, нейтроны и электроны относят к *элементарным частицам* (табл. 1.3).

Таблица 1.3. Характеристики элементарных частиц

Частицы	Обозначения	Заряд		Масса	
		Кулон (Кл)	Элементарный электрический заряд (e)	В килограммах (кг)	Атомная единица массы (а. е. м.)
Протон	p^+	$1,602 \cdot 10^{-19}$	+1	$1,673 \cdot 10^{-27}$	1,007276
Нейтрон	n^0	0	0	$1,675 \cdot 10^{-27}$	1,008665
Электрон	e^-	$1,60 \cdot 10^{-19}$	-1	$9,109 \cdot 10^{-31}$	0,000549

Для описания состояния электронов в атоме датский ученый Нильс Бор (Niels Henrik David Bohr) ввел следующие постулаты.

1. Электроны в атоме движутся вокруг ядра по строго определенным орбитам, находясь на которых они не излучают и не поглощают энергию. Каждой орбите отвечает строго определенное значение энергии. Чем дальше от ядра находится орбита, тем больше энергия электронов.
2. Электроны могут переходить с одной орбиты на другую, при этом поглощая или выделяя энергию определенными порциями — квантами.
3. Траекторию движения электрона в поле ядра проследить невозможно. Поэтому движущиеся вокруг ядра электроны можно представить в виде электронного облака. Область, в которой нахождение электрона наиболее вероятно, называют орбиталью.

Атомная орбиталь (АО) — область пространства вокруг ядра атома, в которой вероятность пребывания электрона достаточно высока (90 %).

Атомные орбитали отличаются друг от друга размерами, формой и ориентацией в пространстве (рис. 1.4). Важной характеристикой орбитали является вид ее симметрии. Орбитали с шаровой симметрией называются *s*-орбиталями.

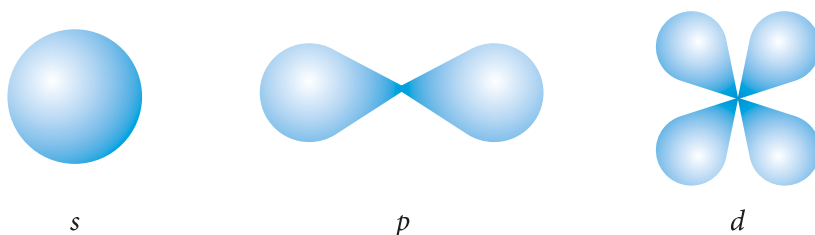


Рис. 1.4. Формы атомных орбиталей

ми, гантелеобразные орбитали с осевой симметрией — p -орбиталями. Существуют четырехлопастные d -орбитали, более сложной формы f -орбитали и т. д.

Орбитали группируются в оболочки и подоболочки, отличающиеся друг от друга по характеру движения (*квантовым числам*) электронов вокруг ядра.

Состояние электронов в атоме характеризуется набором четырех квантовых чисел.

Квантовые числа

1. **Главное квантовое число** (n) определяет энергию электрона и степень его удаления от ядра атома. Оно соответствует номеру энергетического уровня, на котором предположительно находится электрон.

Энергетический уровень — это совокупность энергетических состояний электрона в атоме, характеризующихся одним и тем же значением квантового числа n ($n = 1; 2; 3; 4; \dots$).

Электроны, у которых $n = 1$, находятся на первом энергетическом уровне, у которых $n = 2$ — на втором энергетическом уровне и т. д. Максимальное число электронов на данном энергетическом уровне определяется по формуле $2n^2$ (на первом уровне — 2, на втором — 8, на третьем — 18 и т. д.).

2. **Побочное (орбитальное) квантовое число** (l) определяет форму АО:

АО	s	p	d	f
l	0	1	2	3

Орбитальное квантовое число l принимает целочисленные значения от 0 до $(n - 1)$. Главному квантовому числу n соответствует n значений орбитальных квантовых чисел. Совокупность орбиталей одинаковой формы (с одинаковым l) на данном энергетическом уровне образует *энергетический подуровень*.

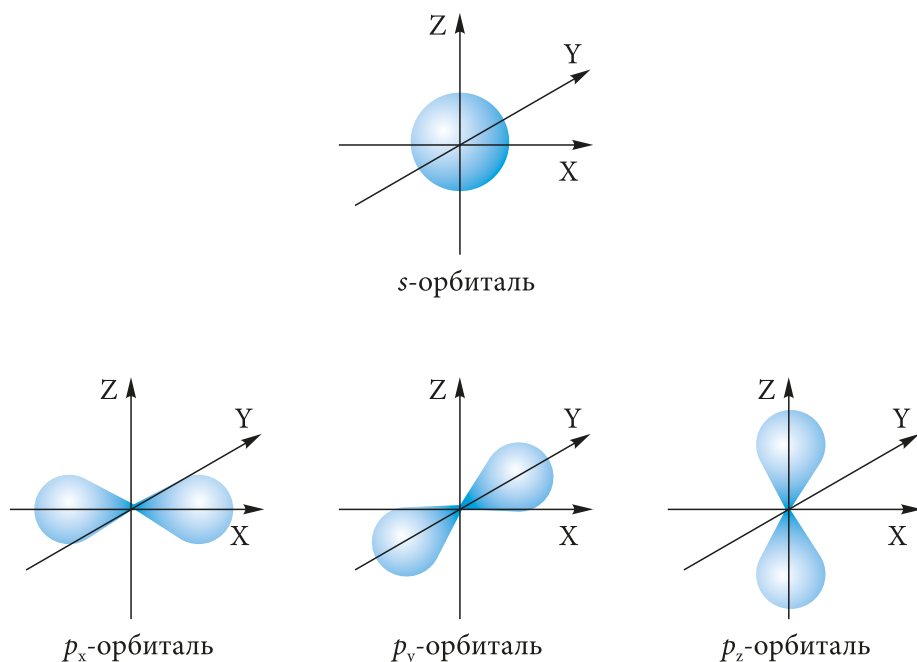


Рис. 1.5. Формы s- и p-орбиталей для различных состояний электронов в атоме

Энергетический подуровень — совокупность энергетических состояний электрона в атоме, характеризующихся одними и теми же значениями главного квантового числа n и орбитального квантового числа l .

Таким образом, на первом энергетическом уровне ($n=1$) существует только s-подуровень; на втором ($n=2$) — s- и p-подуровни; на третьем ($n=3$) — s-, p- и d-подуровни и т. д.

3. **Магнитное квантовое число (m_l)** определяет положение АО в пространстве относительно внешнего магнитного или электрического поля.

Значение m_l меняется от $-l$ до l . Число значений магнитного квантового числа зависит от орбитального квантового числа и равно $(2l+1)$.

Для сферической s-орбитали ($l=0$) существует только одно значение $m_l=0$; таким образом, на s-подуровне каждого энергетического уровня существует только одна орбиталь. Для гантелеобразных p-орбиталей ($l=1$) существует 3 возможных значения: $m_l=-1; 0; +1$, т. е. на p-подуровне находится три орбитали. Для d-орбиталей ($l=2$) существует пять значений $m_l=-2; -1; 0; +1; +2$. Таким образом, на каждом d-подуровне находится пять орбиталей.

Конфигурации s- и p-орбиталей и их расположение в пространстве показаны на рис. 1.5.

4. Спиновое квантовое число (m_s). Электрон имеет собственные магнитный и механический моменты, которые объединили общим названием «*спин*». В связи с этим введено четвертое квантовое число — магнитное спиновое число m_s . Оно принимает значения $+\frac{1}{2}$ и $-\frac{1}{2}$.

На каждой АО может одновременно находиться не больше двух электронов. Если на одной АО находится $2e^-$, то они различаются спиновыми квантовыми числами.

В атоме не может быть двух электронов с одинаковым значением всех четырех квантовых чисел. Этот принцип сформулирован швейцарским физиком-теоретиком В. Паули (Wolfgang Ernst Pauli) и носит название *принципа Паули*.

Электронная конфигурация атомов

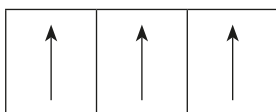
Химические свойства элементов и их соединений обусловлены электронным строением атомов. С участием электронов внешнего уровня возникают связи между атомами. Поэтому важно понимать принципы распределения электронов в электронной оболочке и уметь определять *электронную конфигурацию* атомов элементов.

При заполнении электронами электронных оболочек атомов следует учитывать два следующих правила.

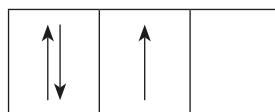
1. Правило Хунда (сформулировано в 1927 году немецким физиком Ф. Хундом (Friedrich Hund)). Устойчивому состоянию атома соответствует максимально возможное число неспаренных электронов на каждом из подуровней.

В соответствии с этим правилом заполнение p -подуровня осуществляется по одному электрону, что показано на следующей схеме:

Соответствует правилу Хунда



Не соответствует правилу Хунда



2. Правило Клечковского (сформулировано в 1951 году советским агрохимиком В.М. Клечковским). Атомные орбитали заполняются электронами в порядке возрастания суммы $(n + l)$. При одинаковых значениях суммы $(n + l)$ сначала заполняются орбитали с наименьшим значением n .

	1s	2s	2p	3s	3p	4s	3d	4p	5s	4d	5p
N	1	2	2	3	3	4	3	4	5	4	5
L	0	0	1	0	1	0	2	1	0	2	1
$n+l$	1	2	3	3	4	4	5	5	5	6	6

ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Определите электронную конфигурацию атомов: а) водорода; б) кислорода; в) азота; г) серы; д) хлора; е) фосфора.
2. По данным о распределении валентных электронов найдите элемент. Какова электронная конфигурация следующих частиц: а) атома аргона Ar; б) иона калия K^+ ; в) иона стронция Sr^{2+} ; г) бромид-иона Br^- ; д) селенид-иона Se^{2-} ; е) иона иттрия Y^{3+} ?
3. Перечислите все возможные частицы с конфигурацией внешнего энергетического уровня $2s^2 2p^6$.

§ 4. ТИПЫ И ХАРАКТЕРИСТИКИ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

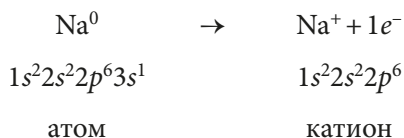
Химическая связь — совокупность сил, обуславливающих взаимодействие атомов или ионов друг с другом в химическом соединении.

Ионная связь

В образовании ионной связи участвуют ионы — заряженные частицы, образующиеся в результате отдачи или присоединения электронов атомами или группами химически связанных атомов. Различают два вида ионов: *катионы* — положительно заряженные ионы, *анионы* — отрицательно заряженные ионы.

Причина образования связи заключается в тенденции атомов элементов к приобретению устойчивой восьмиэлектронной оболочки. Вспомним это на примере образования ионной пары Na^+F^- . Условно разделим процесс образования ионной связи на три этапа:

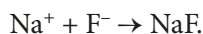
1. **Образование катиона Na^+ .** Электронная конфигурация атома натрия $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$. Для приобретения устойчивой электронной конфигурации ближайшего в Периодической системе инертного газа (Ne) требуется от-
дать $1e^-$ с внешнего валентного уровня.



2. **Образование аниона F^- .** Электронная конфигурация атома фтора $1s^2 2s^2 2p^5$. Для приобретения устойчивой электронной конфигурации ближайшего инертного газа (Ne) требуется принять $1e^-$ на внешний валентный уровень.



3. *Образование связи между катионом и анионом.* Атом Na отдает электрон атому F. В результате образуются два иона: Na^+ и F^- . Данные ионы притягиваются благодаря электростатическому взаимодействию:



Таким образом, **ионная связь** — это связь, образующаяся между ионами противоположного знака в результате их электростатического взаимодействия.

Если представить ионы в виде несжимаемых сфер, то они располагаются в кристаллах относительно друг друга в порядке, позволяющем занять минимально возможный объем с минимальной потенциальной энергией. Так образуется *ионная кристаллическая решетка*.

Ковалентная связь

Именно этот тип связи в основном характерен для молекул органических соединений. Рассмотрим его подробнее.

Ковалентная связь — это связь между атомами, возникающая за счет образования общих связывающих электронных пар. При образовании ковалентной связи происходит перекрывание атомных орбиталей.

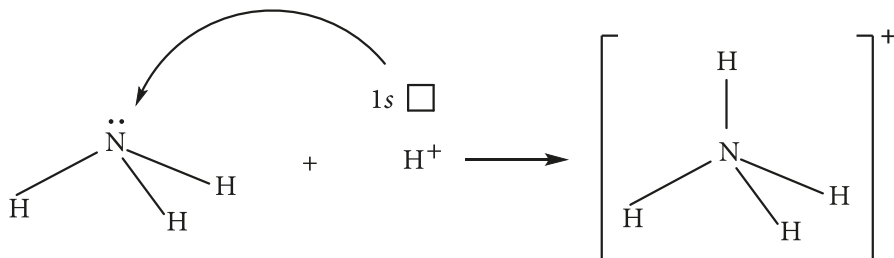
Существует два механизма образования ковалентной связи:

1. *Обменный механизм.* Общая связывающая электронная пара образуется неспаренными электронами исходных атомов. Например, образование ковалентной связи в молекуле водорода и в молекуле хлора:



2. *Донорно-акцепторный механизм.* Общая связывающая электронная пара предоставляется одним из атомов (донором электронной пары), другой атом предоставляет вакантную атомную орбиталь. Так, при образовании иона аммония NH_4^+ из молекулы NH_3 и иона H^+ атом азота, имеющий не-

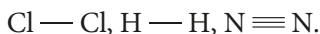
поделенную электронную пару, предоставляет ее для образования еще одной ковалентной связи, а ион H^+ — вакантную орбиталь:



Важной характеристикой связи является ее *полярность*. Различие в значениях электроотрицательности (ЭО) атомов определяет *полярность* связи.

Электроотрицательность — величина, характеризующая способность атомов того или иного элемента в молекуле или сложном ионе смещать к себе электроны, участвующие в образовании связи. Различают ковалентную полярную и неполярную связи.

Ковалентная неполярная связь — связь между атомами одного и того же элемента, например в молекулах газов хлора, водорода, азота:



Ковалентная полярная связь — связь между атомами элементов, которые различаются значениями электроотрицательности. В этом случае общая электронная пара смещается к более электроотрицательному атому, на котором возникает частичный отрицательный заряд (δ^-). На атоме с меньшей электроотрицательностью возникает частичный положительный заряд (δ^+), например в молекуле хлороводорода:



Полярность связи указывает на характер распределения электронной плотности в молекуле. Характеристикой полярности связи служит ее *электрический дипольный момент*.

Диполь — система, состоящая из двух равных по величине, но противоположных по знаку зарядов, расположенных на некотором расстоянии друг от друга.

Дипольный момент связи μ (в Кл·м) определяется по формуле $\mu = ql$, где q — абсолютная величина заряда в кулонах, l — длина диполя (вектор, направленный из центра положительного заряда к центру отрицательного заряда).

да). Внесистемной единицей измерения дипольного момента является дебай ($1\text{D} = 3,33 \cdot 10^{-30}$ Кл·м).

Кроме полярности, присущей связям в невозбужденной молекуле, каждая связь обладает определенной *поляризуемостью* — способностью изменять свою полярность под влиянием внешнего электромагнитного поля. Поляризуемость имеет большое значение для возможности осуществления многих химических реакций в органической химии.

Характеристики ковалентной связи

Ковалентная связь характеризуется различными параметрами, такими как длина и кратность связи, энергия связи, валентный угол и т. д.

Под *длиной связи* понимают межъядерное расстояние взаимодействующих атомов. Длина связи чаще всего выражается в нанометрах (нм); $1\text{ нм} = 10^{-9}$ м.

Энергия связи — энергия, выделяющаяся при образовании связи, или энергия, которую потребуется затратить, чтобы разорвать связь между взаимодействующими атомами. Обычно энергия связи выражается в кДж/моль. Чем прочнее связь, тем больше энергия связи.

Валентный угол — угол между линиями, соединяющими ядра атомов, образующих связи. Так, например, валентный угол НОН в молекуле воды равен $104,5^\circ$; в молекуле NH_3 — $107,5^\circ$; валентный угол НСН в молекуле метана равен $109,5^\circ$ и т. д.

Кратность ковалентной связи характеризуется числом общих электронных пар между соединяемыми атомами. По кратности ковалентная связь может быть:

- *одинарной* (атомы связаны одной общей электронной парой) — связи в молекулах $\text{H}-\text{H}$; $\text{Cl}-\text{Cl}$; $\text{H}-\text{Cl}$;
- *двойной* (атомы связаны двумя общими электронными парами) — связи в молекуле кислорода $\text{O}=\text{O}$;
- *тройной* (атомы связаны тремя общими электронными связями) — связи в молекуле азота $\text{N}\equiv\text{N}$.

При образовании ковалентной связи происходит перекрывание электронных облаков. По способу перекрывания атомных орбиталей различают:

- *σ -связь*, при образовании которой область перекрывания атомных орбиталей находится на линии, соединяющей центры взаимодействующих атомов. Между каждой парой атомов может быть только одна σ -связь. Одинарная связь всегда σ -связь.
- *π -связь*, при образовании которой области перекрывания атомных орбиталей располагаются на линии, перпендикулярной линии, соединяющей центры взаимодействующих атомов.

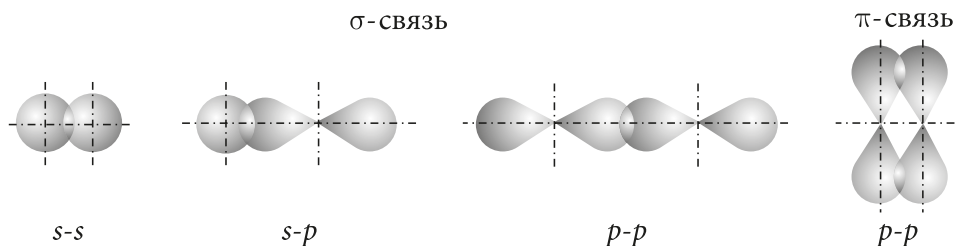


Рис. 1.6. Схема перекрывания орбиталей при образовании σ- и π-связей

π-Связь может только дополнять σ-связь в двойной (1 σ-связь и 1 π-связь) или тройной связи (1 π-связь и 2 σ-связи). В случае тройной связи две π-связи располагаются на взаимно перпендикулярных плоскостях.

Схемы образования σ- и π-связей приведены на рис. 1.6.

С ростом кратности связи уменьшается ее длина.

Свойства ковалентной связи

Свойства ковалентной связи определяют способность вещества вступать в химические реакции. Наиболее важные из них — *насыщаемость* связи и ее *направленность*.

НАСЫЩАЕМОСТЬ

При образовании связи в области связывания могут находиться только два электрона с противоположными спинами. Невозможно использование одной и той же атомной орбитали дважды при образовании химических связей. В этом заключается *насыщаемость* ковалентной связи.

Насыщаемость ковалентной связи зависит от валентности атомов элементов, образующих связь. Вспомним, что валентность определяется:

- числом неспаренных электронов;
- числом неподеленных электронных пар;
- числом вакантных орбиталей на валентном слое атомов данного элемента.

Во всех органических соединениях углерод четырехвалентен, следовательно атомы углерода находятся в возбужденном состоянии. Конфигурация валентного слоя атома углерода:



НАПРАВЛЕННОСТЬ

Так как ковалентная связь образуется при перекрывании атомных орбиталей, которые, в свою очередь, направлены в пространстве (кроме сферических s -орбиталей), то и ковалентные связи пространственно направлены. Направленность ковалентной связи обуславливает определенную пространственную конфигурацию молекул.

Часто химические связи образуются с участием электронов разных энергетических состояний.

Например, у атомов в возбужденном состоянии Be ($2s^1 2p^1$), B ($2s^1 2p^2$), C ($2s^1 2p^3$) в образовании связей одновременно принимают участие s - и p -электроны. Однако связи, образованные с их участием, равноценны и расположены симметрично.

Для объяснения этого факта применяется представление о *гибридизации атомных орбиталей*.

ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Объясните механизм образования ионов: H_3O^+ , BF_4^- .
2. Какие из известных вам типов химических связей не представлены в данном разделе? Что вы о них знаете?
3. Выберите из списка вещества, в молекулах которых имеется ковалентная неполярная связь: PCl_5 , CH_4 , H_2 , CO_2 , O_2 , S_8 , SCl_2 , SiH_4 .
4. Выберите из списка перечисленных ниже веществ те, в молекулах которых имеется ковалентная полярная связь: O_3 , P_2O_5 , P_4 , H_2SO_4 , CsF , HF , HNO_3 , H_2 .
5. Как меняется полярность связи в ряду $\text{HCl} - \text{H}_2\text{S} - \text{PH}_3$? Ответ обоснуйте.
6. Определите тип связи и укажите направление смещения по связи электронов в следующих веществах: а) оксид натрия, бромоводород, бромид калия, оксид брома(I), бром; б) фторид лития, литий, фтор, фторид кислорода; в) ортофосфорная кислота, ортофосфат калия, оксид фосфора(V), фосфор.
7. Могут ли быть две σ -связи: а) между двумя атомами; б) у одного из атомов в бинарном соединении?
8. Определите число σ - и π -связей в каждой из молекул: а) SF_6 , SO_3 , SO_2F_2 , SO_2 , SOF_2 ; б) PCl_5 , P_2O_5 , POCl_3 , PSCl_3 , NOCl .
9. Выберите вещества, в молекулах которых содержится: а) двойная связь; б) тройная связь: C_2H_2 , C_2H_6 , C_2H_4 , S_2 , NH_3 , CO_2 , H_2S , CH_4 , N_2 .

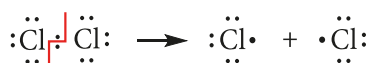
§ 5. ПЕРВОНАЧАЛЬНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ТИПАХ И МЕХАНИЗМАХ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Типы разрыва ковалентной связи

Одним из главных классификационных признаков органических реакций является их механизм. В ходе любых химических реакций разрываются химические связи в исходных веществах и образуются новые химические связи в продуктах реакции. Органические вещества в основном характеризуются ковалентным типом связи. Рассмотрим возможные пути разрыва (диссоциации) ковалентной связи.

В зависимости от химической природы соединения и условий проведения реакции ковалентная связь может разрываться по *гомолитическому* или *гетеролитическому* пути.

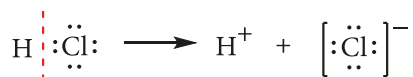
В первом случае разрыв связи происходит симметрично, общая электронная пара распадается таким образом, что у каждого из атомов, участвовавших в образовании связи, остается по одному неспаренному электрону:



Именно такой способ разрыва связи и называется **гомолитическим** (от греч. *homos* — одинаковый и *lysis* — разложение, распад). Образовавшиеся частицы называются *свободными радикалами*.

Свободные радикалы — это частицы (атомы или молекулы), имеющие неспаренные электроны.

Несимметричный разрыв связи приводит к образованию ионов:



Такой путь разрыва связи называют **гетеролитическим** (греч. *heteros* — различный).

Механизм реакций, которые происходят с промежуточным образованием свободных радикалов, называют *свободнорадикальным*. Эти реакции идут в жестких условиях (при высокой температуре или при облучении) и характерны для соединений с относительно прочными неполярными или слабополярными связями. Механизм реакций, в которых разрыв связи идет по гетеролитическому пути, называется *ионным*.

Реакции, проходящие по ионному механизму, характерны для полярных веществ или тех, в которых химические связи легко поляризуются. Обычно такие реакции происходят в более мягких условиях.

Механизмы органических реакций

В неорганической химии одним из критериев классификации химических реакций является состав и количество участвующих в реакции веществ. В зависимости от этого выделяют реакции *соединения*, *разложения*, *замещения*, *обмена*.

В основу классификации органических реакций могут быть положены различные критерии. Один из них — механизмы реакций, а значит, и природа тех *интермедиатов* (промежуточных частиц: катионов, анионов, радикалов), которые образуются в процессе разрыва химических связей.

Атом или группу атомов, участвующих в разрыве или образовании связей, называют *реакционным центром*, а способность соединения вступать в те или иные реакции с той или иной скоростью служит мерой его реакционной способности. Здесь тоже своя терминология: органическое соединение, молекула которого поставляет для образования новой связи атом углерода, называют *субстратом*, а соединение, атакующее субстрат, называют *реагентом*.

В органической химии важнейшим объектом изучения является само органическое соединение и то, что с ним происходит. Среди возможных типов реакций выделим следующие:

1. Реакции замещения

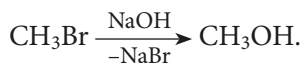
В этих реакциях какой-либо атом или группа атомов замещает в молекуле органического вещества другой атом или группу атомов:



Например:

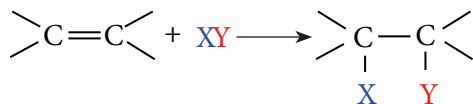


Поскольку основной акцент делается на том, что произошло с органическим соединением, мы можем записывать формулы неорганических реагентов и условия реакций над стрелкой, а формулы неорганических продуктов реакции — под ней. Для приведенной ниже реакции это выглядит следующим образом:

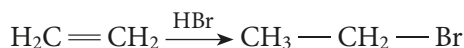


2. Реакции присоединения

В результате таких реакций какой-либо реагент присоединяется к молекуле органического вещества по кратной (двойной или тройной) связи:

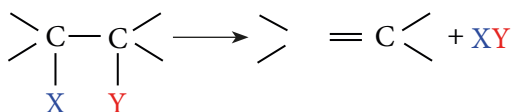


Напомним, что в случае кратной связи одна общая электронная пара обуславливает σ -связь, остальные такие пары — π -связи. В ходе реакций присоединения происходит разрыв менее прочной π -связи. Примером подобных реакций может быть присоединение бромоводорода к этилену:

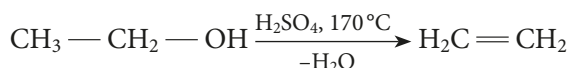


3. Реакции отщепления

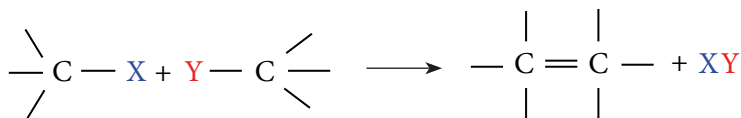
В процессе таких реакций разрываются две σ -связи (C-X и C-Y) и формируется новая углерод-углеродная π -связь:



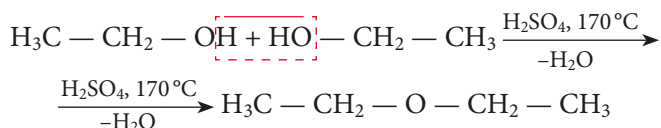
Например, *внутримолекулярная дегидратация* (приставка «де-» указывает на процесс отщепления) спиртов — отщепление воды:



Возможен и другой вариант: две взаимодействующие молекулы конденсируются в одну за счет отщепления продукта XY:



Примером такой реакции может служить *межмолекулярная дегидратация* спиртов:



Нуклеофильные и электрофильные частицы

При обсуждении механизма реакций органическую молекулу принято называть *субстратом*, а частицы, которые ее атакуют, — *реагентами*. Реагентами могут быть свободные радикалы, ионы и нейтральные молекулы.

Частицы, атакующие субстрат на участках с избытком электронной плотности, называют *электрофилами*, а на электронодефицитных участках — *нуклеофилами*.

Электрофилы (от греч. *phileo* — люблю) обладают дефицитом электронной плотности: имеют положительный заряд (катионы H^+ , CH_3^+ , NO_2^+ и др.) или могут легко поляризоваться с образованием катионов (например, молекулы брома Br_2). Они атакуют субстрат на участках с повышенной электронной плотностью.

Нуклеофилы обладают избытком электронной плотности. Это анионы (Cl^- , OH^-) или молекулы, имеющие атом с неподеленными электронными парами (например, H_2O , NH_3). Они атакуют субстрат на участках с пониженной электронной плотностью.

Греческое слово *nucleos* означает «ядро». Таким образом, слово «нуклеофил» буквально означает «любящий ядро». Ядра атомов, как известно, заряжены положительно. Конечно, нуклеофилы атакуют не ядра атомов, а области субстрата с дефицитом электронной плотности.

При классификации органических реакций с учетом их *механизма* можно выделить следующие типы:

- замещение свободнорадикальное (обозначают S_R ; S — сокр. от англ. *substitution* — замещение);
- замещение электрофильное (S_E): первой атакующей частицей является электрофил (X^+), а значит, атакуемый субстрат обладает избытком электронной плотности;
- замещение нуклеофильное (S_N): первой атакующей частицей является нуклеофил (Y^-), и, соответственно, атакуемый субстрат обладает дефицитом электронной плотности;
- присоединение свободнорадикальное (A_R ; A — сокр. от англ. *addition* — присоединение);
- присоединение электрофильное (A_E);
- присоединение нуклеофильное (A_N);
- отщепление (E — сокр. от англ. *elimination* — удаление) и т. д.

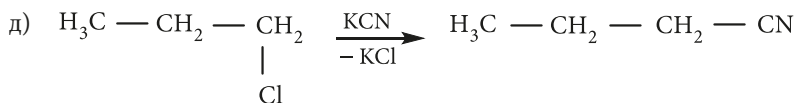
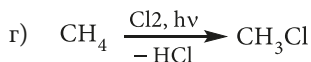
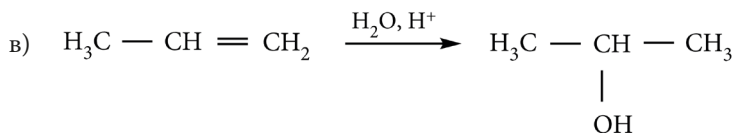
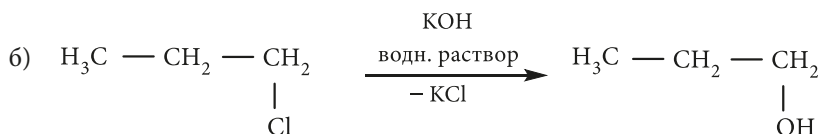
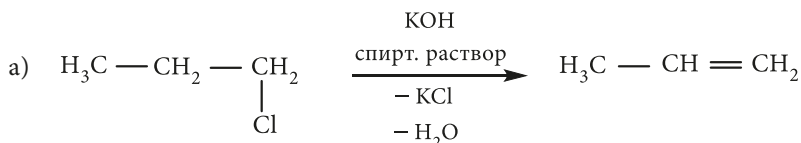
ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Какие типы химических реакций органических соединений можно выделить, если классифицировать их на основании механизма?
2. Изобразите схему диссоциации молекулы HI по гомолитическому и гетеролитическому пути.
3. Заполните таблицу, записав формулы перечисленных ниже частиц в одну из ее колонок:

Свободные радикалы	Нуклеофилы	Электрофилы
--------------------	------------	-------------

H^+ , H^- , H_3O^+ , OH^- , $OH\cdot$, NH_2^- , NO_2^+ , $C_2H_5\cdot$, $NO_2\cdot$, Cl^- .

4. Определите тип реакции (замещение, присоединение, отщепление), уравнения которых приведены ниже:



К какому классу органических веществ относятся реагенты и продукты этих реакций?

ГЛАВА 2

Алканы

Многообразие органических соединений поражает сразу, начиная с простейших представителей — углеводов, молекулы которых содержат всего два элемента: углерод и водород. Немецкий химик Карл Шорлеммер (Karl Schorlemmer; 1834–1892) определил органическую химию как химию углеводов и их производных.

Изучение углеводов мы начинаем с предельных, или насыщенных, представителей этого класса соединений. В составе их молекул отсутствуют кратные связи. Предельные углеводороды носят название *алканов*.

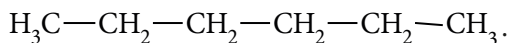
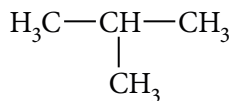
Природными источниками алканов являются нефть и газ. Алканы встречаются в растительных и животных тканях. В пчелином воске обнаружены углеводороды $C_{27}H_{56}$ и $C_{31}H_{64}$, в кожуре яблок — $C_{29}H_{60}$ и $C_{27}H_{58}$. Следовые количества последнего найдены также в листьях капусты. Алканы являются основным источником энергии. Газ на кухне, бензин в двигателях автомобилей, авиационное и дизельное топливо, мазут содержат главным образом алканы.

§ 6. ИЗОМЕРИЯ И НОМЕНКЛАТУРА АЛКАНОВ

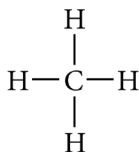
Изомерия алканов

Алканы (предельные (насыщенные) углеводороды) — углеводороды с открытой углеродной цепью, в молекулах которых все химические связи — одинарные ковалентные.

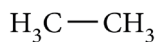
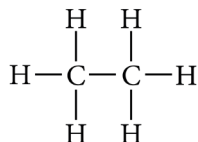
Например:



Алканы неспособны к реакциям присоединения. Составим формулы первых представителей класса алканов. Простейшим из них является *метан* CH_4 , в молекуле которого всего один атом углерода:



Поскольку атом углерода в органических соединениях четырехвалентен, мы без труда запишем структурную формулу и для следующего члена ряда алканов — *этана*, в молекуле которого два углеродных атома:

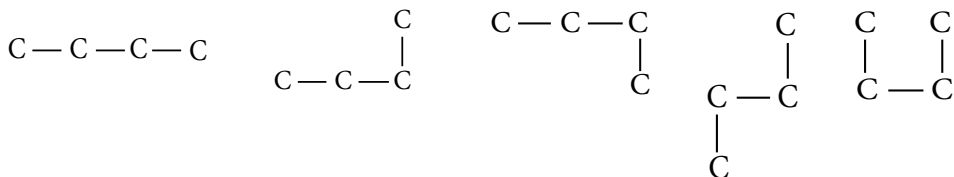


Составу CH_4 и C_2H_6 соответствует только по одной структурной формуле. Это справедливо и для следующего члена ряда алканов — *пропана*, имеющего состав C_3H_8 . Действительно, если изобразить углеродную цепь пропана не линейно ($\text{C}-\text{C}-\text{C}$), а иначе, например



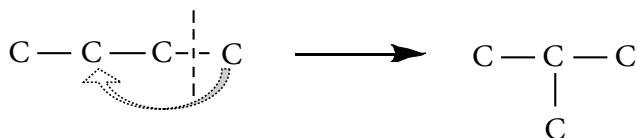
то по существу ничего не меняется: в молекуле по-прежнему имеется три атома углерода — два первичных и один вторичный.

Углеродный скелет *бутана* (C_4H_{10}), в принципе, тоже можно записать по-разному:

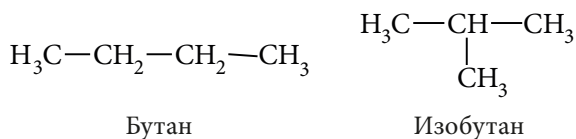


Все представленные структуры идентичны: содержат два первичных и два вторичных атома углерода.

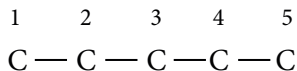
Теперь поступим по-другому. Возьмем линейную цепочку $\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}$ за основу и мысленно отсечем последний углеродный атом. Если затем присоединить этот атом к концам углеродной цепи, получим первоначальный вариант. Если же осуществить присоединение к центральному атому углерода, образуется принципиально новая структура, в которой три первичных атома углерода и один третичный атомы углерода:



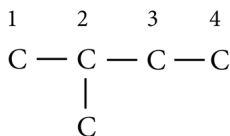
Однако качественный и количественный состав молекулы тот же самый — C_4H_{10} . Добавьте водородные атомы и убедитесь в этом сами:



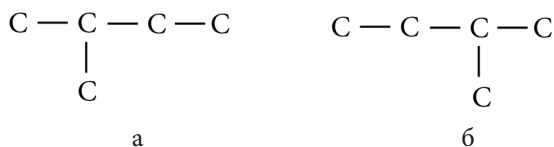
Эти углеводороды — *изомеры*: у них одинаковый состав, но различное строение и, следовательно, должны быть разные свойства. Так, температура кипения бутана $-0,5^\circ\text{C}$, в то время как у изобутана -10°C . Подобный тип изомерии называется *изомерией углеродного скелета*. Составим формулы возможных изомеров молекулы алкана, содержащего пять углеродных атомов. Самая простая конфигурация углеродной цепи такова:



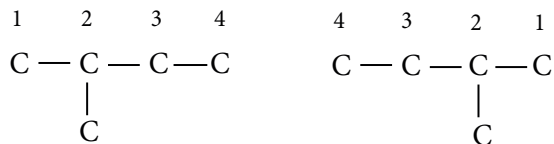
Для удобства углеродные атомы в цепи пронумерованы (эти номера называются *локантами* от лат. *locus* — место). Углеродный скелет второго изомера получаем аналогично тому, как делали это в предыдущем случае, отсекаем пятый углеродный атом и присоединяем его к атому углерода внутри цепи:



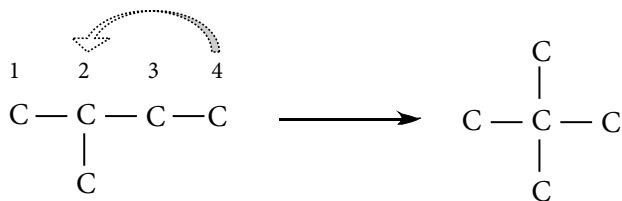
Теперь основной является углеродная цепь из четырех атомов углерода, а структуры (а) и (б), получающиеся при этом, будут совершенно идентичны:



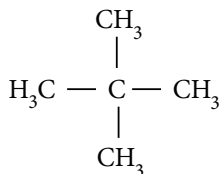
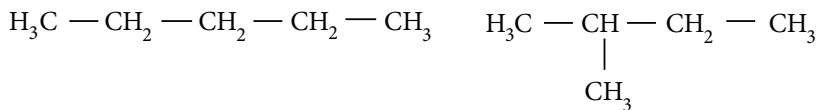
В этом можно убедиться, пронумеровав атомы в главной цепи с того края, к которому ближе расположен заместитель:



Запишем структурную формулу еще одного алкана с пятью углеродными атомами в молекуле. Для этого отсечем четвертый атом углерода в структуре, приведенной выше, и присоединим его ко второму атому:



Теперь составим сокращенные структурные формулы всех трех изомеров:



Состав этих изомеров отражается молекулярной формулой C_5H_{12} .

Сопоставив молекулярные формулы приведенных ранее алканов (CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} , C_5H_{12}), выведем общую формулу, отражающую состав любого алкана: C_nH_{2n+2} , где n — число углеродных атомов.

Число возможных изомеров резко возрастает с увеличением числа углеродных атомов в молекуле алкана. Так, углеводороду $C_{10}H_{22}$ соответствует 75 изомеров, соединению состава $C_{15}H_{32}$ — 4347 изомеров, а для $C_{20}H_{42}$ их уже 366 319. И главная причина такого явления — изомерия углеродного скелета! Стоит ли удивляться такой многочисленности органических веществ?

Номенклатура алканов

Каждое вновь открытое вещество «приобретает» имя, которое часто связывают с первоисточником его получения, например: *лимонная*, *яблочная*, *молочная* кислоты; *толуол* (выделен из толуанских бальзамов^{*}). Иногда в названии отражается одно из характерных свойств вещества: *пикриновая* кислота (греч. *pyros* — горький), *глицерин* (греч. *glycos* — сладкий). Такая номенклатура называется *тривиальной*. Она не отражает строения вещества и не позволяет составить его формулу по названию.

Важно было разработать номенклатуру, благодаря которой, прочитав название соединения, можно однозначно составить его структурную формулу.

Номенклатура — система названий веществ.

В ходе развития органической химии были предложены различные варианты номенклатуры (рациональная, женевская, льежская и др.). В 1947 году на совещании Международного союза теоретической и прикладной химии (*International Union of Pure and Applied Chemistry — IUPAC*), состоявшемся в Лондоне, было принято решение о разработке новых международных правил номенклатуры органических соединений. Начиная с 1957 года они публикуются под названием «Правила номенклатуры органических соединений IUPAC». В дальнейшем мы будем руководствоваться именно этими правилами, хотя в ряде случаев для широко используемых веществ тривиальные названия также часто употребляются.

Названия алканов с неразветвленной цепью состоят из корня, обозначающего число атомов углерода в цепи, и суффикса «-ан», характерного для алканов. Названия первых четырех алканов сложились исторически: метан, этан, пропан, бутан. Для последующих членов ряда корень образуется с помощью греческих числительных, соответствующих числу атомов углерода в молекуле: 5 — **пента-**, 6 — **гекса-**, 7 — **гепта-**, 8 — **окта-** и т. д. Так, алкан с неразветвлен-

* Толуанские бальзамы получали в местечке Толу (Северная Африка).

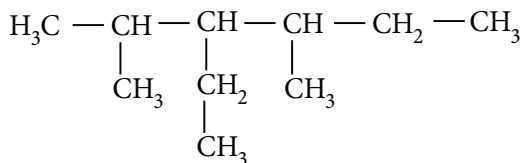
Таблица 2.1. Названия алканов и алкильных радикалов

Молекулярная формула алкана	Структурная формула алкана	Название алкана	Формула соответствующего радикала	Название радикала
CH ₄	CH ₄	Метан	CH ₃ –	Метил
C ₂ H ₆	CH ₃ –CH ₃	Этан	CH ₃ –CH ₂ – или C ₂ H ₅ –	Этил
C ₃ H ₈	CH ₃ –CH ₂ –CH ₃	Пропан	CH ₃ –CH ₂ –CH ₂ –	Пропил
C ₄ H ₁₀	CH ₃ –CH ₂ –CH ₂ –CH ₃	<i>n</i> -Бутан	CH ₃ –CH ₂ –CH ₂ –CH ₂ –	Бутил
C ₅ H ₁₂	CH ₃ –(CH ₂) ₃ –CH ₃	<i>n</i> -Пентан	CH ₃ –(CH ₂) ₃ –CH ₂ –	Пентил
C ₆ H ₁₄	CH ₃ –(CH ₂) ₄ –CH ₃	<i>n</i> -Гексан	CH ₃ –(CH ₂) ₄ –CH ₂ –	Гексил
C ₇ H ₁₆	CH ₃ –(CH ₂) ₅ –CH ₃	<i>n</i> -Гептан	CH ₃ –(CH ₂) ₅ –CH ₂ –	Гептил
C ₈ H ₁₈	CH ₃ –(CH ₂) ₆ –CH ₃	<i>n</i> -Октан	CH ₃ –(CH ₂) ₆ –CH ₂ –	Октил
C ₉ H ₂₀	CH ₃ –(CH ₂) ₇ –CH ₃	<i>n</i> -Нонан	CH ₃ –(CH ₂) ₇ –CH ₂ –	Нонил
C ₁₀ H ₂₂	CH ₃ –(CH ₂) ₈ –CH ₃	<i>n</i> -Декан	CH ₃ –(CH ₂) ₈ –CH ₂ –	Децил

ной цепью, в молекуле которого шесть атомов углерода, имеет название **гексан** (корень выделен полужирным шрифтом), далее — гептан, октан, нонан и т. д.

Начиная с бутана, возможна изомерия углеродного скелета. Поэтому к названию алкана с неразветвленной цепью иногда добавляется буква «н», указывающая на алкан «нормального» (неразветвленного) строения — *n*-бутан, *n*-пентан и т. д. Названия первых десяти алканов с неразветвленной цепью приведены в табл. 2.1. Здесь же представлены названия соответствующих алкильных радикалов, которые образуются отщеплением атома водорода от соответствующего алкана. При этом суффикс «-ан» в названии алкана заменяется на суффикс «-ил». Знание этих радикалов позволяет по известной структурной формуле составить название любого алкана и наоборот.

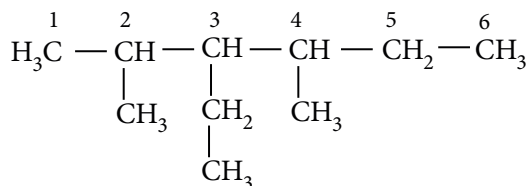
Рассмотрим на примере углеводорода, структурная формула которого приведена ниже, как составляется по номенклатуре IUPAC название алкана с разветвленной цепочкой:



Молекула этого углеводорода может быть рассмотрена как производное гексана, где три водородных атома у соседних атомов углерода замещены на

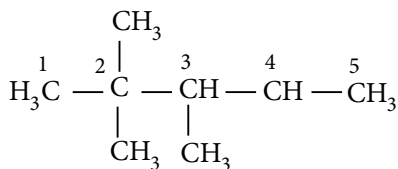
две метильные и одну этильную группы. Местоположение этих групп в названии должно быть строго определено. Для этого необходимо выполнить следующие правила.

1. Найти в структуре данного углеводорода самую длинную углеродную цепь и пронумеровать атомы углерода, начиная с того конца, к которому ближе расположен заместитель.



2. Основой должно служить название того неразветвленного алкана, которому по числу атомов углерода соответствует главная цепь (в данном случае гексан).
3. Перед основой указываются номера углеродных атомов (локанты), при которых расположены заместители. За локантами через дефис называют заместители.
4. Если имеются одинаковые заместители при разных углеродных атомах, локанты объединяют, а перед названием заместителя ставится умножающая приставка: **ди-** — 2, **три-** — 3, **тетра-** — 4, **пента-** — 5, **гекса-** — 6 и т. д. Цифры между собой отделяются запятыми, а цифры от слов — дефисом. Таким образом, название обсуждаемого углеводорода будет следующим: 2,4-диметил-3-этилгексан.

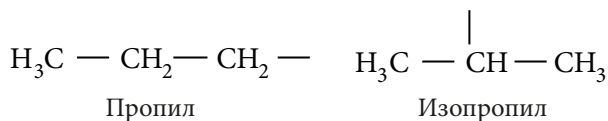
Если все заместители относительно главной цепи одинаковые, то локанты объединяются через запятую, а перед заместителем ставится соответствующая приставка. Обратите внимание, что если один и тот же углеродный атом содержит сразу два заместителя, то и локант записывается дважды. Учитывая сказанное, назовем углеводород, структурная формула которого представлена ниже:



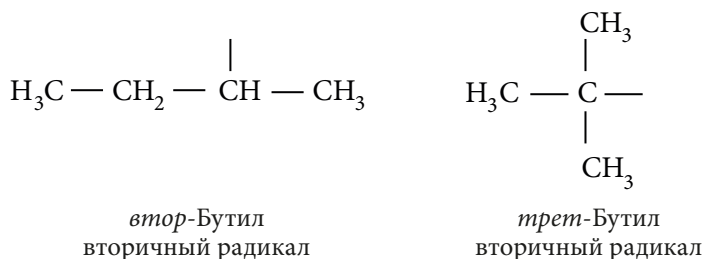
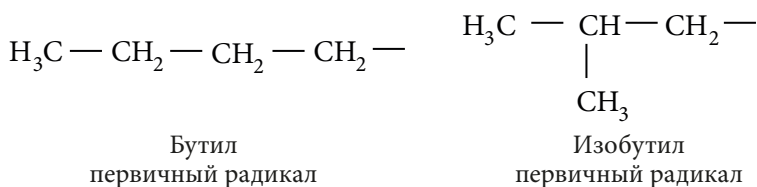
2,2,3-Триметилпентан

Изомерия углеводородных радикалов

Радикалы образуются при удалении атома водорода из молекулы соответствующего алкана. В случае метана CH_4 и этана C_2H_6 образуются единственно возможные радикалы — метил- (CH_3-) и этил- (C_2H_5-) соответственно. Однако при удалении одного атома водорода из молекулы пропана могут образоваться уже два различных радикала — пропил- (*первичный*) и изопропил- (*вторичный*):



С увеличением числа углеродных атомов в молекуле алкана растёт и возможное число радикалов. Ниже представлены структурные формулы радикалов, соответствующие предельному углеводороду состава C_4H_{10} :

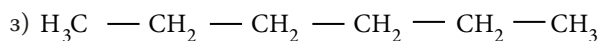
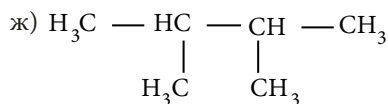
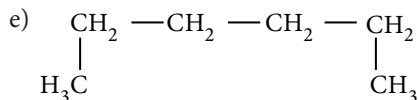
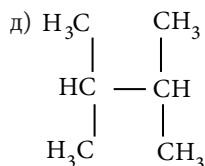
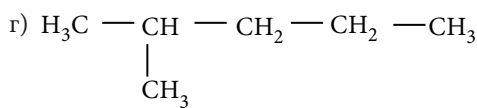
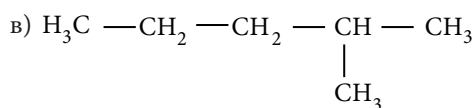
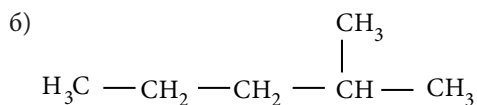
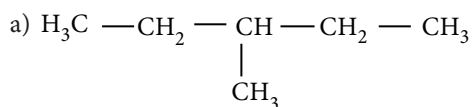


ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

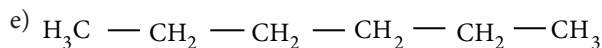
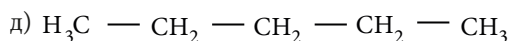
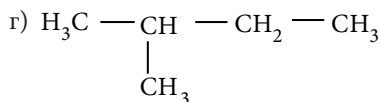
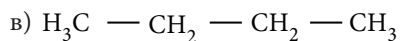
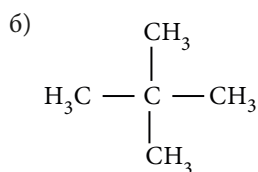
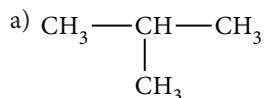
1. Из приведенного ниже перечня молекулярных формул выберите формулы алканов: C_5H_{10} , C_8H_{18} , C_9H_{16} , C_6H_6 , C_4H_{10} , C_7H_{16} , C_5H_8 .
2. Составьте молекулярные формулы алканов, в молекулах которых: а) 11 атомов углерода; б) x атомов углерода; в) 24 атома водорода; г) y атомов водорода.
3. Предельные углеводороды, имеющие неразветвленную углеродную цепочку и содержащие в составе молекул 20, 21, 22 углеродных атома, носят названия соответ-

ственно *эйкозан*, *генэйкозан* и *доказан*. Запишите молекулярные формулы трикозана и тетракозана.

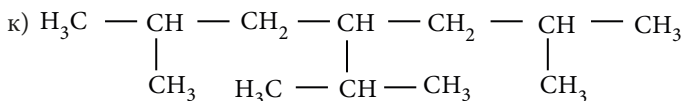
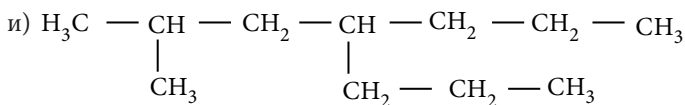
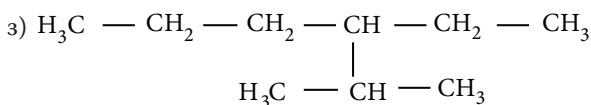
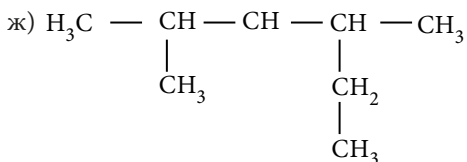
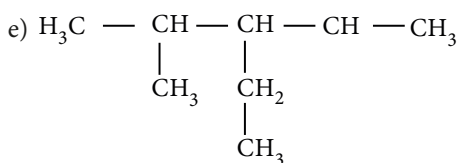
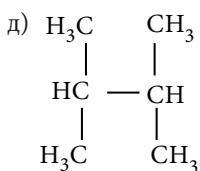
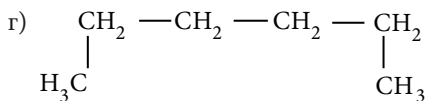
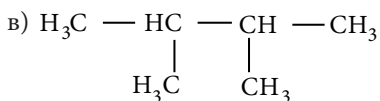
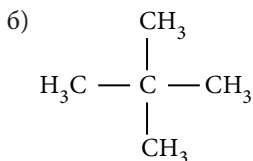
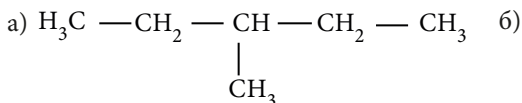
4. Напишите формулу структурного изомера C_6H_{14} , содержащего четвертичный углеродный атом.
5. Определите, сколько различных веществ представлено следующими формулами:



6. Найдите изомеры среди веществ, формулы которых приведены ниже:



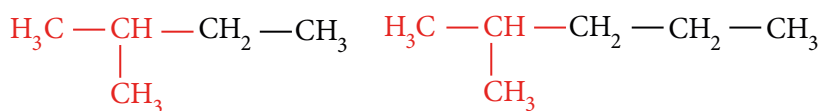
7. Составьте сокращенные структурные формулы изомеров, отвечающих составу C_7H_{16} , и дайте им названия.
8. Установите молекулярную формулу алкана, массовая доля водорода в котором составляет 16,67 %. Составьте формулы изомеров, отвечающих полученной формуле.
9. Назовите алканы, структурные формулы которых приведены ниже:



10. Составьте структурные формулы следующих алканов: а) 2,2-диметилпропана; б) 2,2,3-триметилпентана; в) 2,2,3,3-тетраметилбутана.
11. Запишите сокращенные структурные формулы изомеров молекулярной формулы C_8H_{18} , один из которых содержит в составе молекулы два четвертичных атома углерода, а другой — два третичных. Дайте им названия по номенклатуре IUPAC.
12. Объясните, почему названия веществ, приведенные ниже, неверны: 1-метилпентан; 3-метил-3-этилдекан; 2,2,3,3-тетраметилгексан. Исправьте ошибки и дайте верные названия.
13. Сколько различных моногалогенопроизводных соответствует 2,2,3-триметилпентану?
14. Запишите структурные формулы углеводородов состава C_8H_{18} , имеющих наименьшее и наибольшее число первичных углеродных атомов.

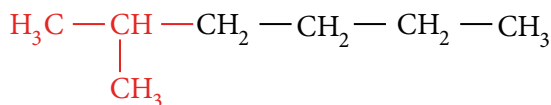
§ 7. ГОМОЛОГИ. ГОМОЛОГИЧЕСКИЙ РЯД АЛКАНОВ

Рассмотрим формулы следующих веществ:



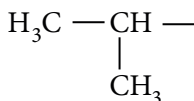
2-Метилбутан

2-Метилпентан



2-Метилгексан

В молекулах всех трех веществ есть общий фрагмент:

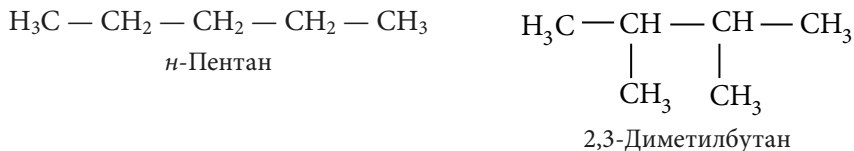


Различие в строении этих веществ заключается лишь в длине углеводородного радикала, с которым соединен выделенный фрагмент: эти углеводороды различаются по составу на метиленовую группу CH_2 . Такие соединения называются *гомологами* (от греч. *homologos* — соответствующий, подобный), и они образуют свой *гомологический ряд*.

Гомологи — вещества, сходные по строению и свойствам и отличающиеся в гомологическом ряду друг от друга числом метиленовых групп CH_2 .

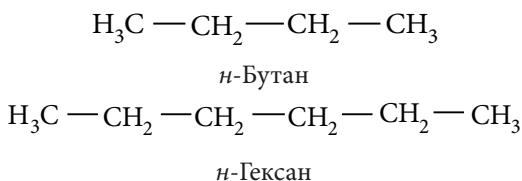
Метиленовая группа CH_2 называется *гомологической разностью*.

В принципе, гомологами можно было бы назвать все алканы, которые по отношению друг к другу не являются изомерами, например *n*-пентан и 2,3-диметилбутан:

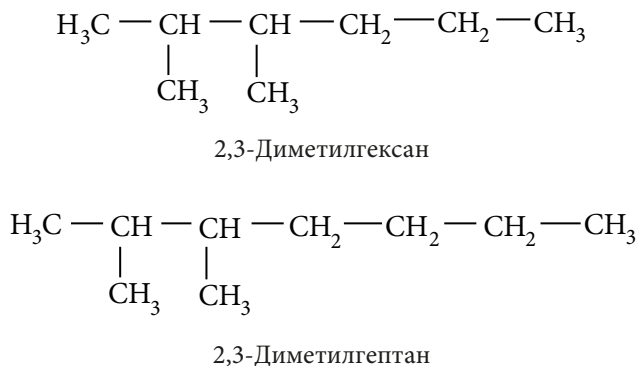


По составу они отличаются друг от друга на одну метиленовую группу: C_5H_{12} и C_6H_{14} . В их молекулах имеются только одинарные ковалентные связи С–С и С–Н, эти соединения обладают характерными для алканов химическими свойствами. Однако в молекуле *n*-пентана имеются только первичные и вторичные атомы углерода, а в молекуле 2,3-диметилбутана — первичные и третичные. Таким образом, строение этих углеводородов все-таки различается, что приводит к различию и в их реакционной способности.

Строго говоря, ближайшими гомологами *n*-пентана будут *n*-бутан и *n*-гексан:

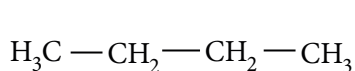
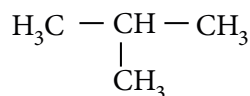


А гомологами 2,3-диметилбутана будут, соответственно, 2,3-диметилпентан и 2,3-диметилгексан:



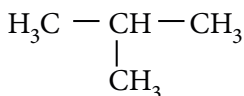
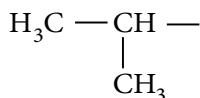
Гомологический ряд нормальных алканов (алканов с неразветвленной углеродной цепочкой) начинается с простейшего углеводорода — метана. Каждый последующий член гомологического ряда алканов — этан, пропан, бутан, пентан и т. д. — отличается от предыдущего на гомологическую разность CH_2 .

Начиная с бутана C_4H_{10} , имеет место изомерия. Углеводороду такого состава отвечают два изомерных алкана: *n*-бутан и 2-метилпропан (изобутан):

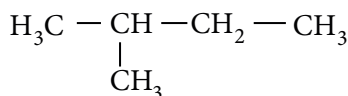
*n*-Бутан

2-Метилпропан (изобутан)

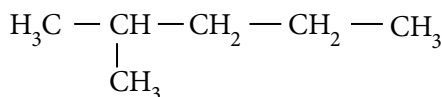
2-Метилпропан может стать родоначальником нового гомологического ряда предельных углеводородов, содержащих разветвленный фрагмент:



2-Метилпропан

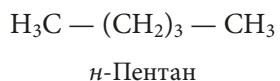
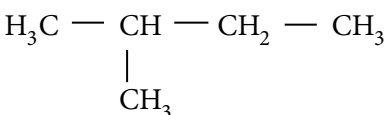


2-Метилбутан



2-Метилпентан

Молекулярной формуле C_5H_{12} соответствует уже три изомера:

*n*-Пентан

2-Метилбутан

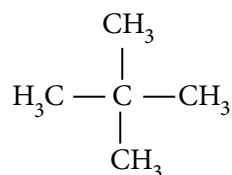
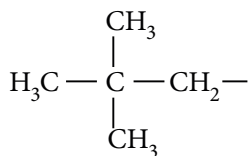
2,2-Диметилпропан
(неопентан)

Таблица 2.2. Сравнение понятий «гомологи» и «изомеры»

Элементы сравнения	Гомологи	Изомеры
Состав	Различаются на одну или несколько групп CH_2	Одинаковый
Строение	Сходное	Различное
Свойства	Сходные	Различные

А 2,2-диметилпропан может открыть новый ряд гомологов, содержащих одинаковый (неопентильный) структурный фрагмент

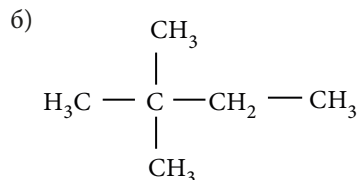
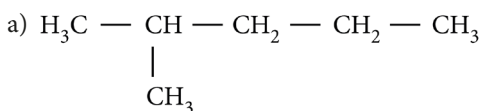


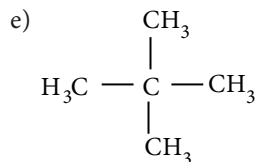
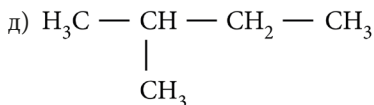
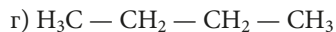
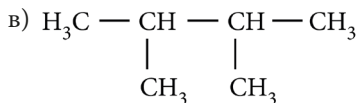
В гомологических рядах физические свойства изменяются закономерно. С увеличением числа углеродных атомов температуры кипения возрастают (у соседних гомологов примерно на $20\text{--}30^\circ\text{C}$); гомологической разности CH_2 соответствует рост теплот сгорания на $630\text{--}640$ кДж/моль.

Важно не путать понятия «гомологи» и «изомеры». Сравните еще раз эти понятия, используя табл. 2.2.

ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Составьте формулу 2,2,3-триметилгексана. Запишите структурные формулы двух его изомеров и трех гомологов. Дайте им названия по номенклатуре IUPAC.
2. В молекуле алкана имеются только первичные и третичные атомы углерода, причем первичных в два раза больше, чем третичных. Напишите структурную формулу алкана с наименьшим числом атомов углерода, удовлетворяющего этому условию.
3. Составьте структурную формулу изомера нонана, имеющего в составе молекулы четыре первичных углеродных атома, четыре вторичных и один четвертичный. Дайте название этому углеводороду. Сколько изомерных монохлорпроизводных соответствует данному соединению?
4. Среди веществ, структурные формулы которых приведены ниже, найдите гомологи. Назовите все эти вещества:





- Условный «эталон» способности горючего к самовоспламенению — 2,2,4-триметилпентан, используемый как антидетонационная добавка к бензину, — характеризуется низкой способностью к самовоспламенению. Октановое число изооктана принято за 100. Запишите его структурную формулу, а также структурные формулы двух его ближайших гомологов и двух изомеров.
- Выведите молекулярную формулу углеводорода, массовая доля углерода в котором составляет 83,72 %, а плотность паров по воздуху — 2,97. Составьте структурные формулы изомеров, отвечающих полученной формуле.
- К смеси пропана и *n*-бутана объемом 100 мл добавили 600 мл кислорода и смесь подожгли. После полного сгорания углеводородов реакционную смесь привели к исходным условиям, и после конденсации воды ее объем составил 390 мл. Вычислите объемные доли углеводородов в исходной смеси. Рассчитайте плотность этой смеси по воздуху.

§ 8. СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ АЛКАНОВ. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛКАНОВ

Строение молекулы метана

В молекуле метана атом углерода соединен ковалентными одинарными связями с четырьмя водородными атомами. Углерод в органических соединениях четырехвалентен и находится в возбужденном состоянии.

Для образования химических связей атом углерода предоставляет одну *s*- и три *p*-орбитали. Казалось бы, что при перекрывании этих орбиталей с *1s*-орбиталями атомов водорода связи С–Н не должны быть равноценны, поскольку образуются три *p*-*s* и одна *s*-*s* связь.

Однако методом рентгеноструктурного анализа доказано, что все четыре ковалентные связи в молекуле метана одинаковы, их длина составляет 0,109 нм, а валентные углы равны 109°28'. Такие валентные углы достигаются, если ядро атома углерода поместить в центр тетраэдра, в вершинах которого расположены атомы водорода (рис. 2.1).

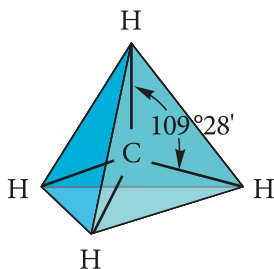


Рис. 2.1. Тетраэдрическая конфигурация молекулы метана

Как же в действительности происходит образование четырех равноценных ковалентных связей в молекуле метана из s - и трех p -орбиталей?

В 1931 году американский физик и химик Лайнус Полинг (Linus Carl Pauling) предложил математическую модель, описывающую строение атома углерода. Его объяснение основано на том, что при образовании молекулы метана в атоме углерода вместо различных одной s - и трех p -орбиталей образуются четыре одинаковые *гибридные орбитали*, т.е. происходит как бы *смешение*, или *гибридизация*, атомных орбиталей (рис. 2.2). Процесс их возникновения получил название *гибридизации атомных орбиталей*.

Гибридизация атомных орбиталей (АО) — это взаимодействие различных по форме, но близких по энергии АО, их смешивание и выравнивание по форме и энергии. В образовании четырех гибридных орбиталей участвовали исходные одна s - и три p -орбитали, поэтому такой вид гибридизации и называют sp^3 -гибридизацией.



Лайнус Полинг (1901–1994)

Американский физик и химик. В 1939 году опубликовал книгу «Природа химической связи», объяснив молекулярное строение веществ с помощью разработанных им представлений о *гибридизации атомных орбиталей* и теории резонанса; ввел понятие «электроотрицательность». В 1954 году удостоен Нобелевской премии «за исследование природы химической связи и ее применение для определения структуры соединений». Методом рентгеновской кристаллографии изучил структуры белков и аминокислот. В 1962 году стал лауреатом Нобелевской премии мира. Включен в число двадцати наиболее известных ученых за всю историю человечества.

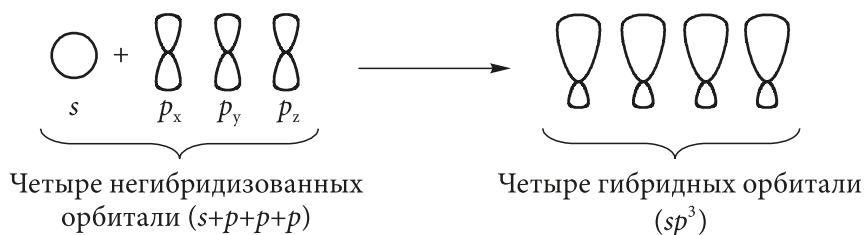


Рис. 2.2. Схема образования гибридных орбиталей

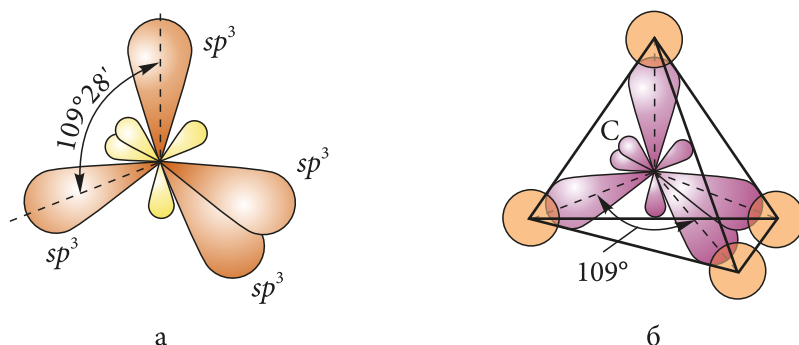


Рис. 2.3. Строение молекулы метана: а — расположение sp^3 -гибридных орбиталей атома углерода; б — образование σ -связей в молекуле метана

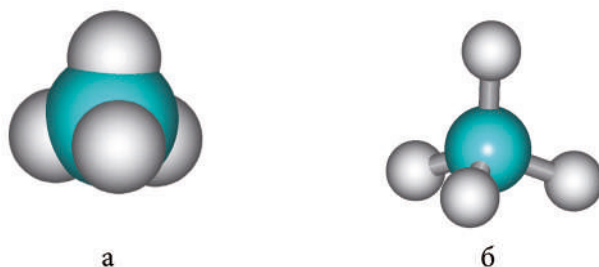


Рис. 2.4. Модели молекулы метана: а — масштабная; б — шаростержневая

Электронные облака четырех гибридных орбиталей направлены из центра тетраэдра к его вершинам. Углы между связями равны $109^\circ 28'$ (рис. 2.3). Перекрывание sp^3 -гибридных орбиталей атома углерода с s -орбиталями атомов водорода происходит в направлении осей гибридных орбиталей с образованием четырех одинаковых σ -связей.

Устойчивость тетраэдрической конфигурации объясняется максимальной удаленностью всех четырех атомов водорода друг от друга, что хорошо иллюстрируют модели молекулы метана (рис. 2.4).

Для образования σ -связей атомы углерода предоставляют только гибридные орбитали. В молекулах других алканов все атомы углерода также находятся в состоянии sp^3 -гибридизации, следовательно валентные углы оказываются такими же, как и в молекуле метана, а углеродная цепь имеет зигзагообразную конфигурацию.

Строение молекул этана и пропана.

Понятие о конформации

В молекулах алканов каждый из атомов углерода образует четыре σ -связи с участием sp^3 -гибридных орбиталей, которые, как и в случае метана, также ориентированы к вершинам тетраэдра, а соответствующие валентные углы равны $109^\circ 28'$ (рис. 2.5). Но, в отличие от метана, в молекулах других алканов атом углерода образует ковалентные химические связи не только с водородными, но и углеродными атомами.

Связи С–Н возникают при перекрывании sp^3 -гибридных орбиталей атома углерода с s -орбиталями водородных атомов, а связь С–С образуется за счет перекрывания двух гибридных sp^3 -орбиталей. Длина углерод-углеродной связи в алканах составляет 0,154 нм, а ее энергия — 347,0 кДж/моль. Вследствие того что sp^3 -гибридные орбитали ориентированы к вершинам тетраэдра, углеродная цепь алканов неразветвленного строения имеет зигзагообразную форму (рис. 2.6).

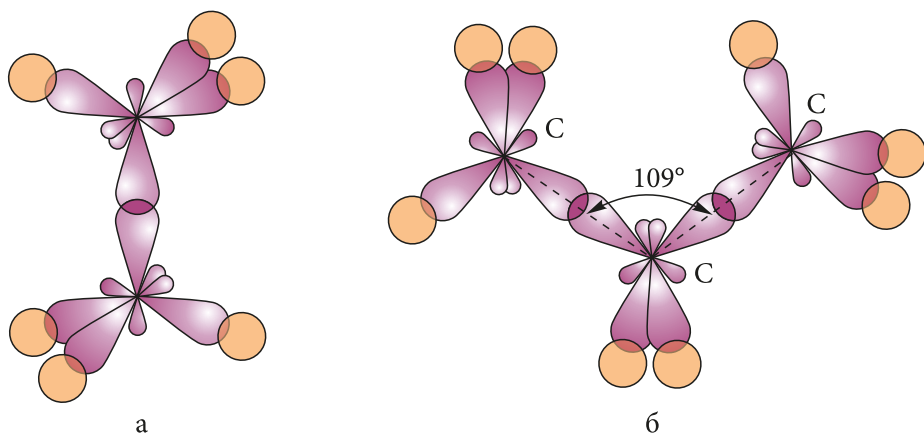


Рис. 2.5. Схема образования σ -связей в молекулах этана (а) и пропана (б)

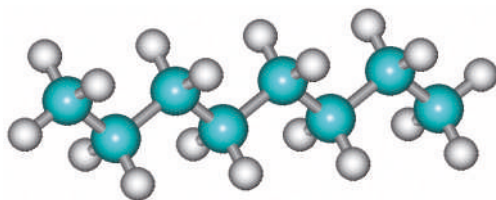
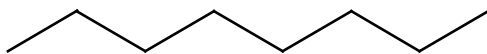
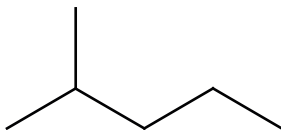


Рис. 2.6. Шаростержневая модель молекулы *n*-октана

Иногда вместо структурных формул алканов изображают только углеродный скелет в виде зигзага. Например, формула *n*-октана будет выглядеть так:



а 2-метилпентана — так:



В этих схемах на концах и в местах изломов линий подразумевается наличие углеродных атомов, связанных с определенным числом атомов водорода.

Вдоль оси связи С–С в молекулах алканов возможно свободное вращение. Различные пространственные структуры, возникающие за счет вращения вокруг простых связей без нарушения целостности молекулы, называют *конформациями*.

Конформации — это различные пространственные формы молекулы, возникающие в результате вращения атомов или групп атомов вдоль осей одних связей. Конформеры легко превращаются друг в друга, но, в отличие от структурных изомеров, их нельзя выделить в индивидуальном состоянии существующими методами. Для этана структурных изомеров нет, но можно говорить о различных конформациях.

Американский ученый Мелвин Спенсер Ньюман (Melvin Spencer Newman) предложил для графического представления различных конформаций проекционные формулы — *проекции Ньюмана*. Конформация молекулы этана, в которой атомы водорода обоих углеродных атомов находятся «друг за другом», называется *заслоненной конформацией*. Конформацию этана, в которой атомы водорода одного углеродного атома смещены под углом 60° по отношению к водородным атомам другого, называют *заторможенной конформацией*.

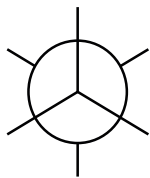


Рис. 2.7. Проекция Ньюмана заторможенной конформации этана

(рис. 2.7). Бóльшая часть молекул этана существует в виде заторможенной, а не заслоненной конформации.

Конформационные представления составляют часть важного раздела органической химии — *стереохимии* — учения о пространственном строении молекул.

Физические свойства алканов

Молекулы алканов содержат неполярные ковалентные связи С–С и слабополярные связи С–Н. Силы притяжения между молекулами столь слабы, что низшие алканы (метан, этан, пропан, бутан и 2-метилпропан) при обычных условиях — газы. Они не имеют цвета и запаха, метан легче воздуха (относительная молекулярная масса метана составляет менее 29), остальные алканы тяжелее воздуха.

Алканы с числом углеродных атомов от 5 до 17 при обычных условиях — бесцветные жидкости со своеобразным «бензиновым» запахом, а алканы с числом углеродных атомов более 17 — твердые вещества.

Температуры кипения и плавления алканов возрастают с ростом молекулярной массы, причем температуры плавления гомологов с четным числом углеродных атомов выше, чем у нечетных. Межмолекулярное взаимодействие алканов с разветвленной цепью заметно слабее, поэтому их температуры кипения ниже, чем у неразветвленных изомеров. (Сравните: температура кипения *n*-бутана составляет $-0,5^{\circ}\text{C}$, а изомерного ему 2-метилпропана -10°C .)

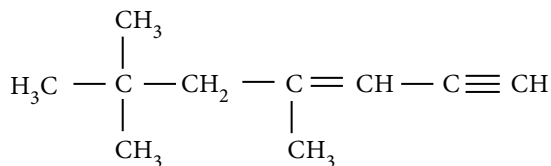
Алканы — неполярные вещества и поэтому нерастворимы в воде и других полярных растворителях. Вместе с тем жидкие алканы сами являются хорошими растворителями для неполярных веществ. Например, в *n*-гексане хорошо растворимы иод, жиры и масла.

Плотность жидких алканов меньше плотности воды.

ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

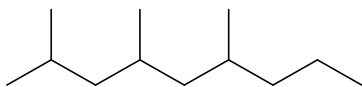
1. Тетраэдр — один из самых распространенных в природе правильных многогранников. Приведите примеры химических соединений (органических и неорганических), имеющих тетраэдрическую структуру.

2. Укажите гибридное состояние каждого атома углерода в следующем соединении:

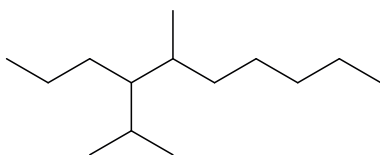


3. Что такое *конформация*? Как отличаются понятия «конформер» и «изомер»?
4. Как выглядит проекция Ньюмана для заслоненной конформации этана? Объясните, почему для этана более стабильной является заторможенная конформация, а не заслоненная.
5. Чем объясняется зигзагообразное строение предельных углеводородов?
6. На основе данных о полярности и поляризуемости связей в молекулах алканов выскажите предположение, по какому механизму в большинстве случаев будут происходить реакции алканов.
7. Изомерные углеводороды состава C_5H_{12} имеют следующие температуры плавления: *n*-пентан — 130°C ; 2-метилбутан — 160°C ; 2,2-диметилпропан — 17°C . Как можно объяснить этот факт? Запишите по два ближайших линейных гомолога для каждого из изомеров и назовите их по номенклатуре IUPAC.
8. Какой из приведенных ниже алканов должен быть в твердом состоянии при температуре 298°K : CH_4 ; C_3H_8 , $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$; $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{21}\text{CH}_3$?
9. Преобразуйте представленные ниже схемы в структурные формулы соответствующих алканов и дайте им названия по международной номенклатуре:

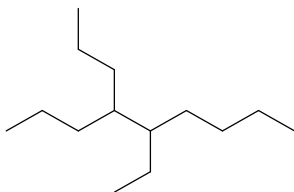
а)



б)



в)



10. При сгорании 21,5 г некоторого углеводорода (плотность его паров по воздуху составляет 2,966) образовалось 33,6 л (н. у.) углекислого газа и 31,5 г паров воды. Выведите молекулярную формулу этого углеводорода. Составьте структурные формулы трех его изомеров и дайте им названия.

§ 9. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛКАНОВ

Прогноз реакционной способности алканов

Все химические связи в молекулах алканов полностью насыщены, следовательно реакции присоединения для них невозможны, а происходят лишь реакции замещения или отщепления. В молекулах алканов содержатся только σ -связи, их прочность достаточно высока. Они будут разрываться только в жестких условиях при высоких температурах или при облучении. Поэтому алканы называют также *парафинами* (от лат. *parum affinis* — малое сродство). Чаще всего в реакциях с их участием происходит гомолитический разрыв ковалентной связи с промежуточным образованием свободных радикалов.

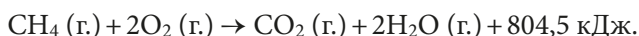
Таким образом, для алканов наиболее характерно свободнорадикальное замещение (S_R). Важнейшими реакциями алканов являются реакции горения, полного разложения, галогенирования, нитрования, дегидрирования, крекинга и изомеризации.

Рассмотрим их подробнее.

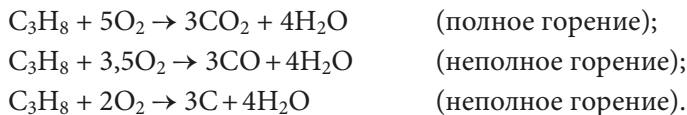
Химические свойства алканов

Горение алканов. Алканы горят на воздухе и в кислороде некоптящим пламенем, что существенно при их идентификации в сравнении с непредельными и ароматическими углеводородами, где процентное содержание углерода больше.

Смесь метана с кислородом (в объемном соотношении 1 : 2) или воздухом при поджигании может взрываться:

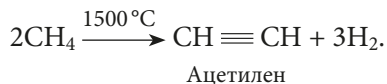


В результате полного горения алканов образуются оксид углерода(IV) CO_2 и вода. При недостатке кислорода получают оксид углерода(II) CO и сажа — аморфная разновидность графита. В результате процессов горения выделяется большое количество тепла, что позволяет использовать алканы как топливо. С ростом углеродной цепи склонность алканов к неполному горению увеличивается:



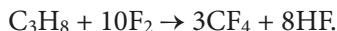
При сильном нагревании без доступа воздуха происходит полное разложение алканов на простые вещества (*полный пиролиз*).

Пиролиз — разложение вещества при высокой температуре (без доступа воздуха). Кроме полного пиролиза возможен и неполный. Например, неполный пиролиз метана является основным промышленным методом получения ацетилена:

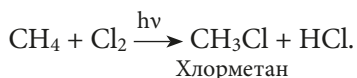


Галогенирование алканов. Одной из важнейших реакций алканов является галогенирование, в результате которого происходит замещение атомов водорода в молекулах алканов атомами галогенов. Практическое значение имеют только хлорирование и бромирование.

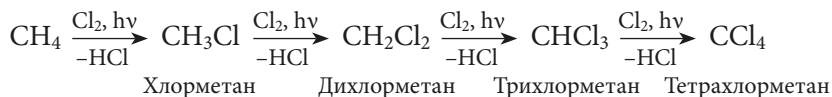
Фторирование алканов происходит чрезвычайно интенсивно, даже при низких температурах, с выделением большого количества тепла и разрушением углеродной цепи:



Иодирование алканов, наоборот, эндотермическая реакция и поэтому фактически не происходит. Хлорирование предельных углеводородов обычно проводят при освещении, бромирование — при облучении и нагревании:



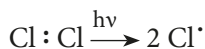
Наряду с монозамещенным продуктом (хлорметаном) образуются и продукты с более высокой степенью замещенности: ди-, три- и тетрахлорметан:



Механизм реакции галогенирования. Галогенирование алканов идет по свободнорадикальному механизму. Напомним, что реакции свободнорадикального замещения принято обозначать S_R (S — сокр. от англ. *substitution* — замещение; R — радикальное).

Любая радикальная реакция включает три этапа: *инициирование цепи; рост, или развитие, цепи; обрыв цепи.*

1. *Инициирование цепи.* Свет инициирует гомолитическое расщепление молекулы хлора: ковалентная неполярная связь между атомами хлора разрывается и образуются свободные атомы хлора с неспаренным электроном. Они обладают свойствами радикала — избыточной энергией:



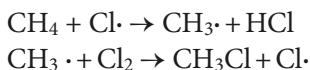

Николай Николаевич Семёнов (1896–1986)

Закончил физико-математический факультет Санкт-Петербургского университета, ученик известнейшего физика А. Ф. Иоффе.

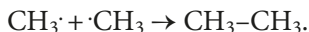
В 1956 году Н. Н. Семёнову совместно с английским физико-химиком профессором С. Н. Хиншелвудом (Cyril Norman Hinshelwood) присуждена Нобелевская премия по химии «за исследования в области механизма химических реакций». Обладатель почетных степеней ряда европейских университетов.

При этом может возникнуть вопрос: почему гомолитическому расщеплению в первую очередь подвергаются молекулы хлора, а не метана? Причина такой избирательности заключается в различии в энергии связей C–H и Cl–Cl: они равны соответственно 435 и 242 кДж/моль. Молекулы хлора легче образуют свободные радикалы.

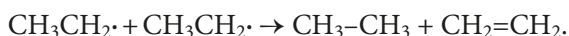
2. Рост, или развитие, цепи. Радикалы хлора, обладая избытком энергии, атакуют нейтральные молекулы метана с образованием новых метильных радикалов ($\text{CH}_3\cdot$), которые далее атакуют не распавшиеся на первом этапе молекулы хлора с образованием первого продукта замещения, хлорметана, и новых радикалов хлора:



3. Обрыв цепи. На этой стадии происходит исчезновение свободных радикалов из реакционной смеси и, таким образом, прекращение реакции. Это возможно при столкновении радикалов со стенками сосуда, а также при соединении двух радикалов (димеризация радикалов):



Возможны и другие пути исчезновения радикальных частиц, например реакция радикального диспропорционирования, которая имеет место при высокотемпературном крекинге алканов, горении топлива:

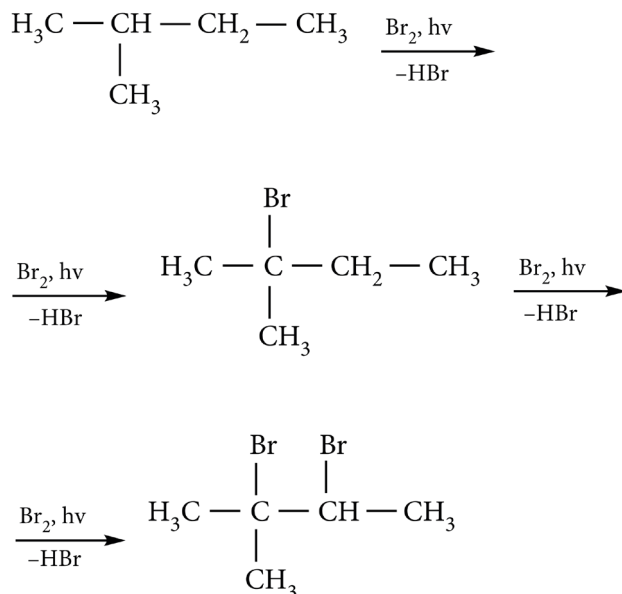


Введение специальных веществ — *ингибиторов* (от лат. *inhibere* — сдерживать, останавливать) — в количествах 0,01–0,001 % также тормозит ради-

кальные процессы. В качестве ловушек для радикалов могут использоваться гидрохинон, иод, оксид азота(II), трифенилметан и т. д.

В изучение цепных реакций значительный вклад внесли академик Н. Н. Семёнов и английский химик С. Хиншельвуд. В 1956 году они были удостоены Нобелевской премии по химии «за исследования в области механизма химических реакций».

Бромирование, в отличие от хлорирования, происходит медленнее, а значит, селективнее. Рассмотрим процесс бромирования алканов на примере 2-метилбутана:



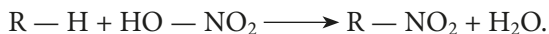
Основной монозамещенный продукт (> 90 %) — 2-бром-2-метилбутан, т. е. замещение происходит в первую очередь при третичном атоме углерода. Энергия связи С–Н для третичного атома углерода наименьшая.

Почему? Это объясняется тем, что третичные радикалы, образующиеся в ходе галогенирования алканов, стабильнее вторичных, а те, в свою очередь, стабильнее первичных. Хлорирование алканов происходит менее избирательно, так как хлор является более активным галогеном и скорость реакции довольно высока.

Нитрование алканов. *Нитрование* — это реакция, с помощью которой осуществляется введение в молекулу органического соединения нитрогруппы

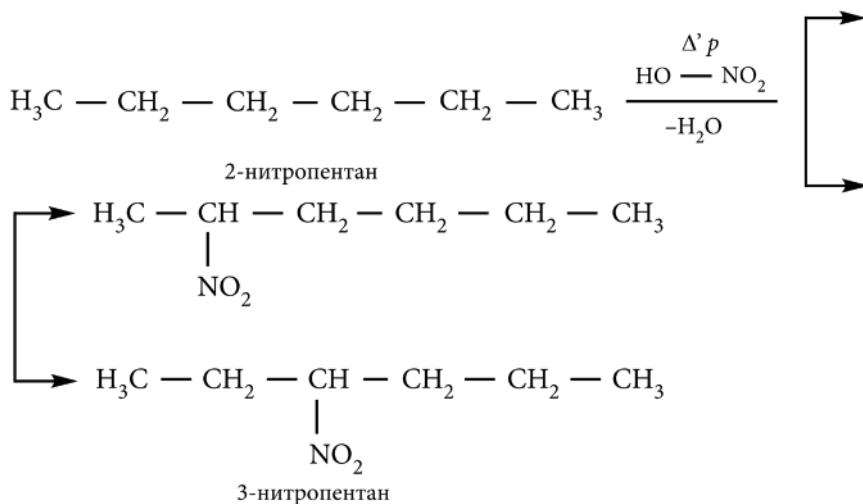
NO_2 . В качестве нитрующего агента часто используется разбавленная азотная кислота.

В общем виде нитрование алканов идет по следующей схеме:

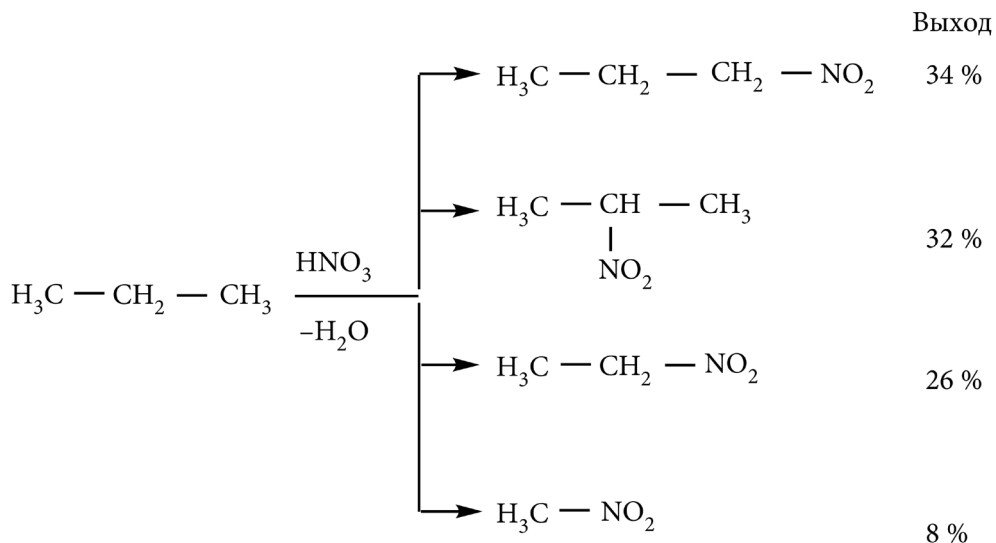


Впервые нитрование алканов было изучено в 1888–1893 годах М. И. Коноваловым в лаборатории профессора В. В. Марковникова. По образному выражению самого Коновалова, они осуществили оживление «химических мертвецов», заставив реагировать неактивные в химическом отношении парафины. Алканы нитруются разбавленной азотной кислотой при высоких температурах. Реакция идет по механизму свободнорадикального замещения, так же как и в случае галогенирования алканов. Начальной стадией является взаимодействие радикала $\text{NO}_2\cdot$ с углеводородом, в результате чего образуются свободные радикалы.

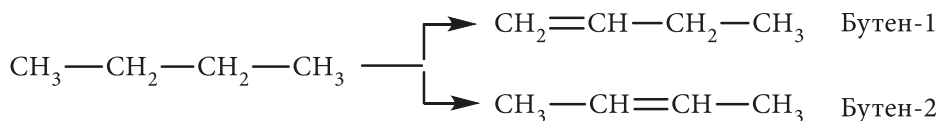
Реакция Коновалова — нитрование жидких алканов (начиная с C_5H_{12}). Жидкие алканы запаивают в ампулы вместе с нитрующим реагентом — 25 %-ным раствором азотной кислоты и нагревают до 140–150 °С.



В реакцию вступают практически все алканы, но скорость реакции и выход нитросоединений невелики. В промышленности широкое применение нашло парофазное нитрование. Его осуществляют парами азотной кислоты при 250–500 °С. Реакция сопровождается *крекингом* (от англ. *crack* — расщеплять) — высокотемпературным расщеплением углеродных связей. Например, нитрование пропана происходит по следующей схеме:



Дегидрирование алканов. Дегидрирование — процесс отщепления водорода. Реакция имеет большое практическое значение. В результате дегидрирования алканов образуются алкены. Например, продуктами дегидрирования *n*-бутана являются бутены:



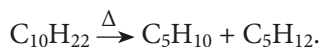
Реакция осуществляется при нагревании с использованием катализаторов на основе никеля, платины, палладия.



Михаил Иванович Коновалов (1858–1906)

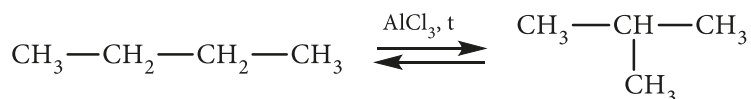
Научные исследования начал под руководством профессора В.В. Марковникова в области органической химии. В 1888 году открыл способность насыщенных углеводородов замещать водород на нитрогруппу под действием разбавленной 13 %-ной азотной кислоты при нормальном или повышенном давлении в интервале температур 90–140 °С. Реакция нитрования алканов получила название *реакции Коновалова* и нашла широкое применение в промышленном органическом синтезе.

Крекинг алканов. При нагревании без доступа воздуха происходит разрушение углеродной цепочки алкана. Продукты крекинга — алканы и алкены. Рассмотрим крекинг декана:



Существует несколько способов проведения крекинга: *термический* (700–650 °С), *каталитический* (450 °С, в качестве катализаторов используются оксиды алюминия, хрома, кремния) и *гидрокрекинг* (450–500 °С, в атмосфере водорода). При термическом и каталитическом крекинге образуются алканы и алкены; при гидрокрекинге — только алканы (образующиеся алкены в атмосфере водорода гидрируются до алканов). При термическом крекинге образуются низкомолекулярные алканы линейного строения, при каталитическом — разветвленного строения.

Изомеризация алканов. *Изомеризация* — превращение алканов нормального строения в изомерные им алканы с разветвленной углеродной цепочкой. Процесс осуществляется под действием катализатора хлорида алюминия. В качестве примера рассмотрим изомеризацию *n*-бутана:



Реакция обратима. В данной равновесной реакционной смеси примерно 60 % 2-метилпропана и 40 % *n*-бутана.

ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Как строение алканов определяет их химические свойства? Дайте аргументированный ответ.
2. Поясните смысл следующих терминов: «парафины», «ингибитор», «крекинг», «пиролиз».
3. Энергии связей $\text{C}_{\text{трет.}}-\text{H}$, $\text{C}_{\text{вторичн.}}-\text{H}$ и $\text{C}_{\text{первичн.}}-\text{H}$ равны соответственно 376, 390, 415 кДж/моль. Почему связь третичного углеродного атома с атомом водорода наименее прочная? Какой продукт образуется в наибольшем количестве, а какой — в наименьшем при радикальном бромировании 2-метилбутана?
4. Почему алканы горят некоптящим пламенем? Составьте химические уравнения полного сгорания метана, гексана и метанола (CH_3OH) и ответьте на следующий вопрос: почему в случае метана изменение энтальпии по абсолютной величине намного меньше, чем для гексана, но больше, чем для метанола (ΔH , кДж/моль, равна: для метана — 890, метанола — 726, гексана — 4163; углерода — 393; водорода — 286)? При ответе на вопрос учтите, что изменение энтальпии зависит от числа связей, которые разрываются или образуются.

5. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно охарактеризовать химические свойства пропана и 2-метилпропана.
6. В каком случае реакция бромирования пойдет с большей скоростью: в случае пентана или изопентана (2-метилбутана)? Свой ответ аргументируйте.
7. Во сколько раз плотность метана при нормальных условиях меньше, чем плотность смеси равных массовых частей азота и хлороводорода при температуре 100 °С и давлении 2 атм?
8. Под действием электрических разрядов метан превращается в ацетилен C_2H_2 . Уменьшится или увеличится при этом объем газообразных веществ и во сколько раз?
9. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить цепочку превращений веществ: бутан → 2-метилпропан → 2-бром-2-метилпропан.
10. При полном сгорании порции углеводорода массой 11 г образовалось 16,8 л (н. у.) углекислого газа и 18 г воды. Плотность паров этого углеводорода по воздуху составляет 1,517. Выведите формулу углеводорода.
11. В результате хлорирования предельного углеводорода было получено вещество, в котором массовая доля углерода составляет 10,04%, доля водорода — 0,84%, доля хлора — 89,12%. Выведите формулу галогенопроизводного углеводорода и напишите уравнение реакции, в ходе которой его можно получить.

§ 10. ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ АЛКАНОВ

Получение алканов

В промышленности алканы добывают из природных источников: газообразные — из природного и сопутствующих нефтяных газов, жидкие и твердые — из нефти. Рассмотрим основные способы получения алканов.

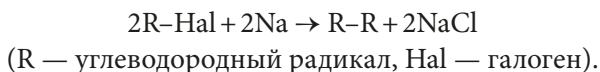
1. Получение алканов из синтез-газа

В отсутствие природных источников углеводородов их можно получить из синтез-газа — взаимодействием оксида углерода(II) с водородом в присутствии никелевых катализаторов (*реакция Фишера* (Franz Joseph Emil Fischer) — *Тропша* (Hans Tropsch)):



2. Синтез алканов из алкилгалогенидов

При взаимодействии алкилгалогенидов с металлическим натрием (*реакция Вюрца*) образуются алканы. В общем виде реакцию Вюрца (Charles Adolphe Würtz) можно записать так:

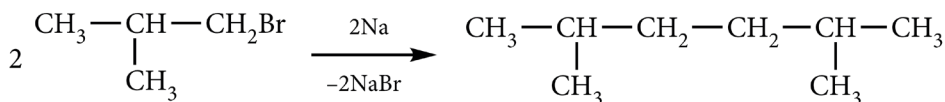




Шарль Адольф Вюрц (1817–1884)

Французский химик-органик и педагог, профессор Парижского университета; президент Парижской академии наук. Вюрц — один из основателей синтетического направления в органической химии; впервые синтезировал алкиламины — метиламин и этиламин; открыл новый метод синтеза углеводородов действием металлического натрия на галогенопроизводные углеводородов; синтезировал этиленгликоль и его гомологи — пропиленгликоль и бутенгликоль.

Пользуясь этой схемой, запишем уравнение реакции синтеза 2,5-диметилгексана:



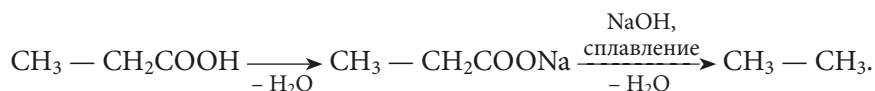
В процессе реакции Вюрца происходит наращивание углеродной цепочки. Такие реакции называются *конструктивными*.

Реакция Вюрца находит ограниченное применение, поскольку таким путем можно получать только симметричные алканы. Если же в реакцию вступает смесь галогенпроизводных алканов, то образуется смесь соответствующих алканов. Например, при взаимодействии метил- и этилиодидов с натрием образуются наряду с пропаном этан и бутан — продукты димеризации метильных и этильных радикалов.

Запишите полное уравнение этой реакции.

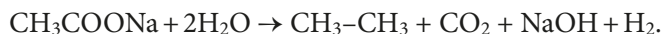
3. Декарбоксилирование карбоновых кислот

Реакция заключается в отщеплении CO_2 от молекул карбоновых кислот. Для осуществления декарбоксилирования проводится щелочное плавление соли карбоновой кислоты. Продуктом реакции является алкан с меньшим числом углеродных атомов в цепи:



Реакции, в ходе которых сокращается число углеродных атомов в цепи, называются *деструктивными*.

4. Электролиз солей карбоновых кислот (реакция Кольбе (Adolph Wilhelm Hermann Kolbe))

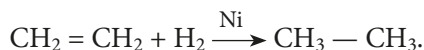


Анионы карбоновых кислот окисляются на аноде с образованием свободных радикалов.



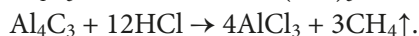
5. Гидрирование непредельных углеводородов

Эта реакция проходит в присутствии катализатора (Ni, Pt, Pd):



6. Карбидный способ

Метан можно получить в результате гидролиза карбида алюминия:

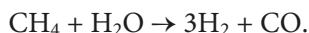


Однако этот способ не может быть широко использован в промышленности вследствие высокой стоимости карбида алюминия.

Применение алканов

Высокая теплота сгорания углеводородов обуславливает применение их в качестве топлива. Метан в составе природного газа используется в быту и на производстве. Реакции горения и разложения метана лежат в основе промышленного производства сажи, которая требуется при изготовлении типографской краски и резиновых изделий из каучука.

Метан — основной источник получения водорода в промышленности для синтеза аммиака и ряда органических соединений. Наиболее распространенный способ получения водорода из метана — *конверсия метана водяным паром*. Реакцию проводят в трубчатых печах при температуре около 400 °С, давлении 2–3 МПа в присутствии алюмо-никелевого катализатора:



Образующийся синтез-газ используется при получении синтетического бензина, метанола. Если же для последующих процессов нужен чистый водород (как в случае получения аммиака), оксид углерода(II) окисляют водяным паром, используя различные катализаторы:

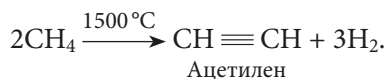


Реакцией хлорирования получают хлорпроизводные метана.

Хлорметан CH_3Cl — газ, легко переходящий в жидкое состояние и поглощающий большое количество теплоты при последующем испарении. Применяется в качестве хладагента в холодильных установках.

Дихлорметан CH_2Cl_2 , *трихлорметан (хлороформ)* CHCl_3 и *тетрахлорметан* CCl_4 — жидкости; используются как растворители. Тетрахлорметан применяется также при тушении огня (особенно в тех случаях, когда нельзя использовать воду), поскольку тяжелые негорючие пары этого вещества, образующиеся при испарении жидкости, быстро изолируют горящий предмет от кислорода воздуха.

Неполным пиролизом метана получают ацетилен, необходимый для синтеза многих органических веществ:



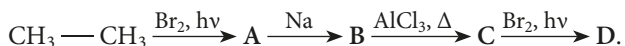
При сжигании метана при 1000°C в условиях недостатка кислорода образуются сажа и водород. Пропан и бутан применяются в виде «сжиженного газа». Жидкие углеводороды используют как горючее для двигателей внутреннего сгорания в автомашинах, самолетах и т.д. Изомеризацией алканов получают углеводороды разветвленного строения. Они находят применение в производстве каучуков и высококачественных сортов бензина. Высшие углеводороды служат исходными веществами для получения синтетических моющих средств.

ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Напишите уравнения реакции, с помощью которых можно получить: бутан; 2,5-диметилгексан.
2. Установите строение углеводорода C_8H_{18} , если он может быть получен в качестве единственного продукта реакции из первичного алкилгалогенида по реакции Вюрца, а при его мононитровании образуется третичное нитросоединение. Обсудите, какая информация, представленная в условии задачи, оказалась для вас наиболее принципиальной.
3. Расшифруйте структуру углеводорода А, имеющего состав $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$, если известно, что он может быть получен из первичного алкилгалогенида в качестве единствен-

ного органического продукта по реакции Вюрца и при его хлорировании образуются два различных монохлорида — вторичный и первичный.

4. Почему радикальное хлорирование пропана не является оптимальным методом получения 2-хлорпропана?
5. Составьте уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить цепочку превращений:



Назовите вещества А, В, С, D.

6. Какую структуру может иметь изомер нонана, если при его бромировании получаются два третичных монобромидов, а при хлорировании — пять монохлоридов?
7. Какие углеводороды образуются при электролизе водных растворов калиевых солей уксусной, пропионовой и изомасляной кислот?
8. При бромировании пропана образуются два монозамещенных продукта в соотношении 50:1. Дайте объяснение этому экспериментальному факту и напишите уравнение реакции бромирования пропана.
9. Какими способами можно получить метан, содержащий изотоп углерода ^{13}C , из меченого карбида кальция (потери ^{13}C должны быть минимальными)?
10. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить цепочку превращений веществ:
 - а) метан → хлорметан → этан → хлорэтан → бутан → 2-метилпропан → 2-бром-2-метилпропан;
 - б) карбид алюминия → метан → бромметан → этан → этен;
 - в) уксусная кислота → ацетат натрия → этан → нитроэтан.
11. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующую цепочку превращений веществ:
 - а) карбид алюминия → 2,2-дихлорбутан;
 - б) метан → 2,2-диметилбутан.
12. Используя текст § 10, составьте схему применения метана в промышленности.
13. Органическое вещество массой 14,4 г сожгли в избытке кислорода. Образовавшуюся смесь продуктов реакции пропустили сначала через хлоркальциевую трубку, заполненную оксидом фосфора(V). Ее масса увеличилась на 21,6 г. Затем смесь пропустили через трубку, заполненную оксидом кальция. Ее масса возросла на 44 г. Плотность по воздуху исходного органического вещества составляет 2,483. Определите молекулярную формулу исходного вещества и составьте формулы всех его структурных изомеров.

ГЛАВА 3

Непредельные углеводороды и циклоалканы

Непредельные углеводороды содержат в своем составе кратные углерод-углеродные связи: двойные $C=C$ или тройные $C\equiv C$. Термин «непредельные» (ненасыщенные) объясняется способностью этих соединений вступать в реакции присоединения с разрывом кратных связей, превращаясь при этом в предельные (насыщенные) углеводороды или их производные.

§ 11. АЛКЕНЫ: ГОМОЛОГИЧЕСКИЙ РЯД, НОМЕНКЛАТУРА, ИЗОМЕРИЯ. СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ АЛКЕНОВ

Гомологический ряд алкенов

Простейшими непредельными углеводородами являются соединения с одной двойной связью. Первый представитель этого класса углеводородов — *этилен* $CH_2=CH_2$.

Алкены — непредельные углеводороды с открытой цепью, в молекулах которых содержится одна двойная связь. Общая формула гомологического ряда алкенов — C_nH_{2n} .

Этилен открывает гомологический ряд алкенов.

Подобно алканам в ряду алкенов ближайшие гомологи отличаются по составу друг от друга на гомологическую разность CH_2 . Ниже приведены назва-

ния и структурные формулы некоторых углеводородов гомологического ряда этилена:

Этен	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$;
Пропен	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$;
Бутен-1	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$;
Пентен-1	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$;
Гексен-1	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$;
Гептен-1	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

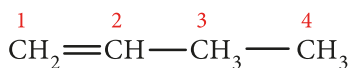
и т. д.

Номенклатура алкенов

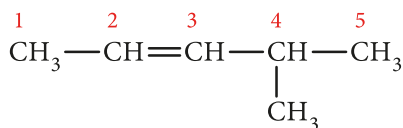
Названия алкенов образуются из названий соответствующих алканов с заменой суффикса «-ан» на «-ен» и указанием положения двойной связи в цепи с помощью локанта, записываемого через дефис после основы названия.

Выбирая длинную цепочку (а ведь это главное требование, которое надо выполнить при составлении названия по номенклатуре IUPAC), помните, что она должна включать в себя двойную связь, которая и определит порядок нумерации углеродной цепи. Нумерация цепи начинается с того конца, который ближе к двойной связи: углеродному атому при двойной связи присваивается наименьший из возможных номеров. Положение и названия заместителей указываются, как обычно, перед основой названия.

Например:



Бутен-1



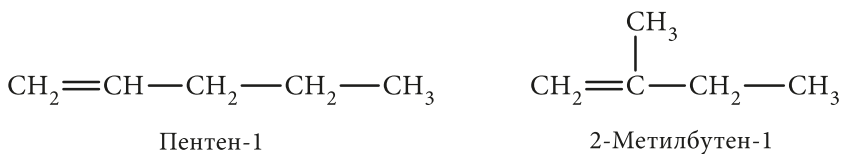
4-Метилпентен-2

Если кратная связь равноудалена от концов углеродной цепи, нумерацию ведут от атома углерода, к которому ближе расположен заместитель.

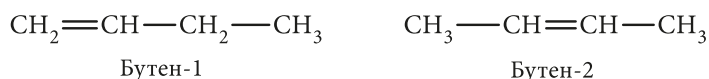
Состав непредельных радикалов, получаемых при отщеплении одного атома водорода, отвечает формуле $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$. Для простейших из них, образованных молекулами этилена и пропена, часто используют тривиальные названия *винил* ($\text{CH}_2=\text{CH}-$) и *аллил* ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$) соответственно.

Для алкенов характерны два типа изомерии: структурная и пространственная. Структурная изомерия включает:

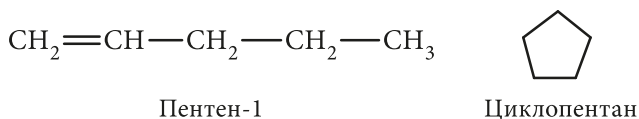
— изомерию углеродного скелета:



— изомерию положения двойной связи:

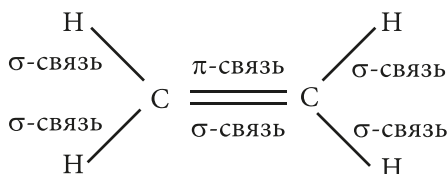


— межклассовую изомерию (алкены изомерны циклоалканам):



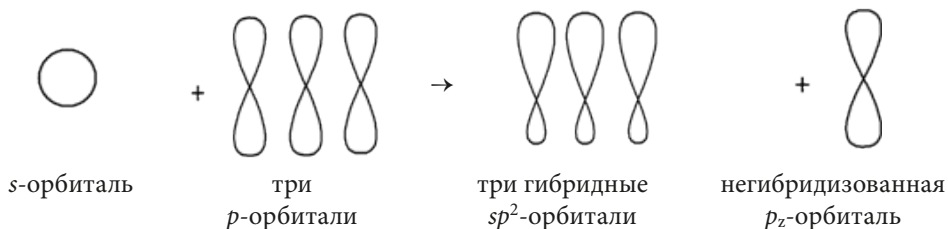
Строение молекул алкенов

Каждый из атомов углерода этилена образует три σ -связи: две с водородными атомами и одну с соседним атомом углерода:



Для образования σ -связей углеродному атому требуется три гибридные орбитали, следовательно атомы углерода при двойной связи находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. В гибридизации участвуют одна s -орбиталь и две p -орбитали углеродного атома в возбужденном состоянии. Остается одна p -орбиталь, которая участвует в образовании нового типа связи — π -связи.

Условный процесс sp^2 -гибридизации атомных орбиталей валентного слоя углеродного атома можно иллюстрировать следующей схемой:



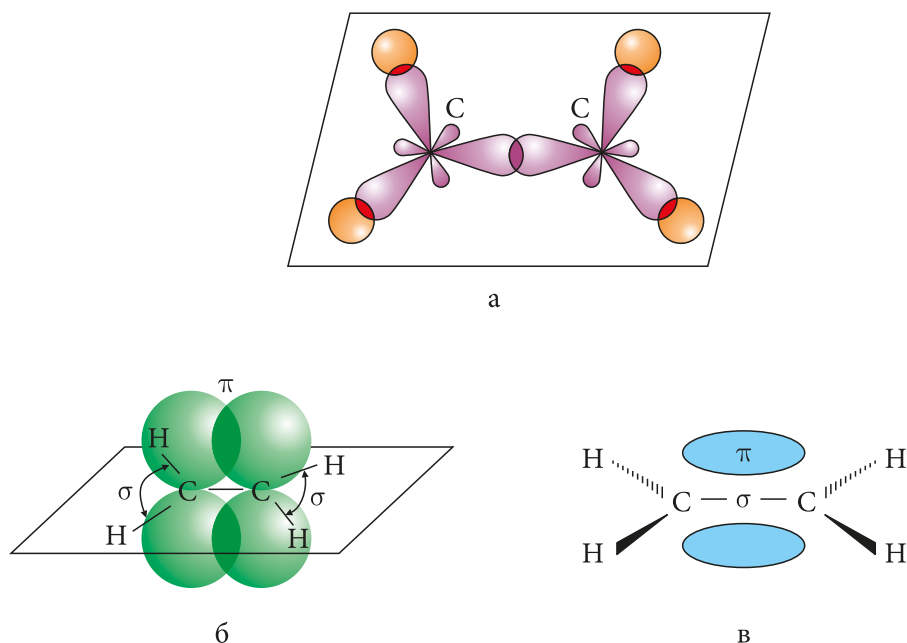


Рис. 3.1. Схема образования связей в молекуле этилена: а — образование σ -связей; б — образование π -связей; в — распределение π -электронной плотности в молекуле этилена

Три гибридные орбитали находятся в одной плоскости. Перпендикулярно к ней ориентируются не затронутые гибридизацией p -орбитали. Взаимное перекрывание параллельных p -орбиталей приводит к образованию π -связи. Электронным строением молекулы этилена определяется ее пространственное строение. Центры ядер всех шести атомов молекулы этилена расположены в одной плоскости, перпендикулярной плоскости π -связи. Все валентные углы близки к 120° .

Длина двойной связи значительно меньше длины одинарной и составляет 0,133 нм.

На рис. 3.1 приведены схемы образования σ - и π -связей в молекуле этилена.

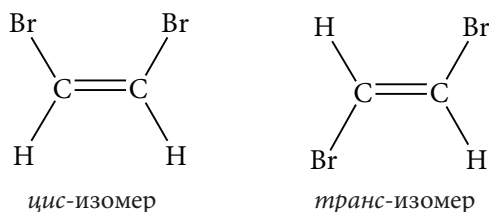
Двойная связь представляет собой область повышенной электронной плотности, которая доступна для атаки частиц (заряженных или нейтральных) с дефицитом электронной плотности — *электрофилов*. Таким образом, алкены легко должны вступать в реакции *электрофильного присоединения* (A_E) по двойной связи, протекающих по ионному (*электрофильному*) механизму.

Энергия связи $C=C$ составляет 598 кДж/моль. Это меньше, чем удвоенное значение энергии простой связи (700 кДж/моль), т. е. π -связь менее прочна и легче подвергается разрыву в процессе химических реакций.

Пространственная изомерия в ряду алкенов (цис-транс-изомерия)

В отличие от σ -связи π -связь не имеет *цилиндрической симметрии*. Поворот относительно двойной $C=C$ связи привел бы к разрыву π -связи. Таким образом, свободное вращение вокруг двойной связи невозможно. Поэтому положение в пространстве заместителей при углеродных атомах, соединенных двойной связью, жестко фиксировано.

Следствием этого является наличие у алкенов одного из видов стереоизомерии — *геометрической*, или *цис-транс-изомерии*, отсутствующей в алканах. Если заместители расположены по одну сторону от двойной связи (например, атомы брома или алкильные группы) — это *цис-изомер* (от лат. *cis* — с одной стороны), если по разные стороны — это *транс-изомер* (от лат. *trans* — через). Изомеры 1,2-дибромэтена выглядят следующим образом:



Цис-транс-изомеры отличаются друг от друга физическими и некоторыми химическими свойствами: *транс-изомер* обычно термодинамически более стабилен, поскольку объемные заместители удалены друг от друга на большее расстояние.

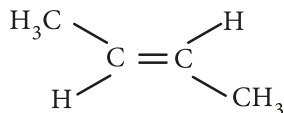
Если в молекуле этилена атомы водорода замещены на три или четыре различных заместителя, то для обозначения конфигурации двойных связей *цис-* и *транс-изомеров* используют *E,Z-систему*, в основе которой лежит принцип старшинства заместителей. Старшим заместителем является тот, который имеет наибольший атомный номер. Например, бром старше хлора, а хлор, соответственно, старше углерода.

А если с атомами углерода при двойной связи соединены атомы одной и той же природы, можно ли в этом случае ранжировать их по старшинству? Можно. Пусть эти одинаковые атомы — атомы углерода. Если один из них соединен, например, с водородом, а другой — с углеродом, последний и будет старшим.

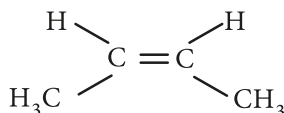
Если старшие заместители каждой пары находятся по одну сторону от двойной связи, то конфигурацию обозначают префиксом *Z-* (сокр. от нем.

zusammen — вместе), если по разные стороны, соответствующий стереоизомер обозначают префиксом *E*- (сокр. от нем. *entgegen* — напротив).

E, Z-система однозначно указывает расположение заместителей, что при использовании префиксов *цис*- и *транс*- не всегда возможно.



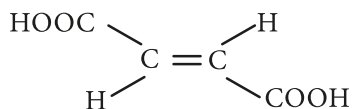
(Z)-бутен-2

цис-бутен-2

(E)-бутен-2

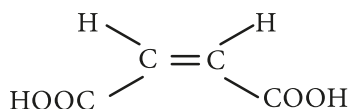
транс-бутен-2

Одним из первых примеров геометрической изомерии явились непредельные двухосновные карбоновые кислоты — фумаровая и малеиновая:



Фумаровая кислота

(E-изомер)



Малеиновая кислота

(Z-изомер)

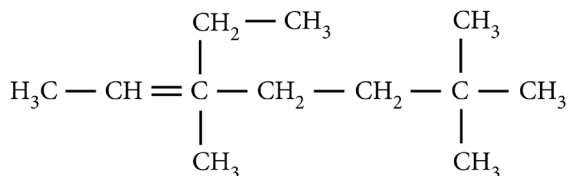
У *цис*-изомера (в малеиновой кислоте) карбоксильные группы расположены по одну сторону, а у *транс*-изомера (в фумаровой) — по разные стороны от двойной связи.

Для *цис*-изомеров характерны более высокие температуры кипения, тогда как *транс*-изомеры, будучи более симметричными, отличаются более высокими температурами плавления. Так, температура плавления малеиновой кислоты составляет 135 °С, а фумаровой — 287 °С. *Цис*- и *транс*-изомеры различаются даже по биологической активности: фумаровая кислота токсична, малеиновая — нет.

ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Запишите молекулярную и структурную формулы 2-метилбутена-2 и составьте формулы и названия возможных структурных изомеров этого соединения. Какие из них могут существовать в виде *цис-транс*-изомеров?
2. Правильно ли утверждение: «Углеводород состава C_7H_{14} относится к классу алкенов»? Ответ обоснуйте.

3. Назовите алкен, формула которого приведена ниже:



Составьте формулы двух его ближайших гомологов и дайте им названия.

- Из перечисленных ниже алкенов выберите те, для которых возможна *цис-транс*-изомерия: бутен-2; 2-метилпропен; 3,4-диметилгексен-3; 3-метил-4-этилгексен-3; 3-метил-4-этилгептен-3. Напишите соответствующие структурные формулы.
- Укажите, для какого изомера состава C_6H_{12} возможно существование только одного монозамещенного хлоропроизводного состава $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl}$.
- Какие выводы можно сделать из следующего факта: энергия разрыва двойной связи $\text{C}=\text{C}$ равна 606 кДж/моль, а простой связи $\text{C}-\text{C}$ — 347 кДж/моль? Свои рассуждения подкрепите экспериментальными фактами.
- Массовая доля углерода в некотором алкене составляет 85,71 %. Известно, что он при обычных условиях представляет собой газ и в 1,5 раза тяжелее азота. Установите формулу алкена и назовите его.
- Определите простейшую формулу углеводорода, содержащего 14,28 % водорода и 85,72 % углерода. Какие молекулярные формулы вы можете предложить?

§ 12. ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛКЕНОВ

Физические свойства алкенов

При нормальных условиях алкены C_2 — C_4 представляют собой газы, C_5 — C_{17} — жидкости, остальные — твердые вещества. Они имеют несколько более низкие температуры плавления и кипения, чем соответствующие алканы; алкены с нормальной цепью кипят при более высокой температуре, чем их изомеры с разветвленной цепью. В гомологическом ряду температуры кипения алкенов закономерно возрастают. Растворимость алкенов в воде мала, но выше, чем у алканов. Алкены хорошо растворимы в неполярных растворителях (хлороформ, четыреххлористый углерод, бензол и др.).

Плотности большинства алкенов находятся в интервале 0,6–0,7 г/см³, но при этом они превышают соответствующие значения для алканов.

Этилен — бесцветный газ со слабым сладковатым запахом, легче воздуха, мало растворим в воде, растворим в спирте и диэтиловом эфире. В отличие от метана и этана этилен горит светящимся пламенем, поскольку содержание углерода в его молекуле выше.

Химические свойства алкенов

Химические свойства алкенов существенно отличаются от свойств алканов. Они обладают значительно большей реакционной способностью, чем алканы, что определяется наличием в молекулах алкенов π -связи. Если для алканов наиболее типичны процессы радикального замещения (S_R), то алкены склонны к реакциям ионного присоединения, а также окисления и полимеризации, происходящих за счет разрыва π -связей.

РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ

Реакции присоединения к алкенам чаще всего являются реакциями *электрофильного присоединения*.

Вспомним, что атомы и группы атомов обладают определенными электронными эффектами — донорными и акцепторными. Донорные заместители (например, алкильные группы) способны подавать электронную плотность, акцепторные (например, атомы галогенов), наоборот, оттягивать ее на себя:



Если такое смещение происходит по цепи σ -связей, это *индуктивный эффект*, если в таком смещении задействованы π - или p -электроны (неподеленные электронные пары), такой эффект называется *мезомерным (эффект сопряжения)*.

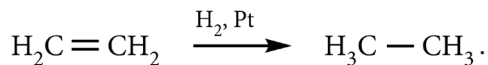
За счет избыточной электронной плотности двойной связи алкены обладают заметным основным характером: реакция этилена со щелочью не идет и, наоборот, взаимодействие с кислотными реагентами (серной кислотой, галогеноводородами, бромом и т. д.) осуществляется довольно легко. В отличие от предельных углеводородов алкены растворяются в серной кислоте с образованием кислых алкилсульфатов. Эта реакция используется при очистке этиленовых углеводородов от алканов и алкилгалогенидов.

Рассмотрим типичные реакции присоединения в ряду алкенов.

1. Гидрирование алкенов

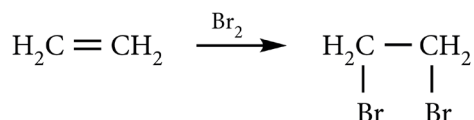
Присоединение водорода называется *гидрированием*, или *гидрогенизацией*. Гидрирование идет только в присутствии катализатора. В качестве катализаторов могут быть использованы металлы VIIIВ-группы (Pd, Pt, Ni). Очень

эффективна платина, однако более выгодно использование никеля — так называемый *никель Ренея**.



2. Галогенирование алкенов

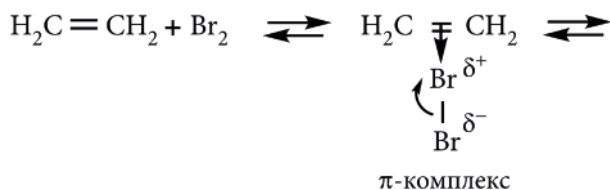
Бромирование алкенов является *качественной реакцией* для обнаружения соединений с двойной связью. Она проходит в мягких условиях не только с участием брома, но и с *бромной водой* (водным раствором брома). В результате реакции с алкенами бромная вода обесцвечивается и образуются дибромпроизводные алканов. В случае этилена это 1,2-дибромэтан:



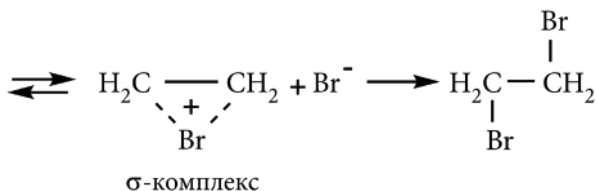
Механизм реакции электрофильного присоединения

Молекула галогена (в данном случае брома) атакует двойную связь. Процесс идет через образование π -комплекса алкена с молекулой брома, в котором последняя сильно поляризована и ориентирована по отношению к этилену «электрофильным концом».

Далее π -комплекс преобразуется в σ -комплекс (*бромониевый ион*) с отщеплением нуклеофильной частицы Br^- . Вследствие пространственных затруднений анион Br^- атакует катион с противоположной стороны относительно уже имеющегося в σ -комплексе атома брома:

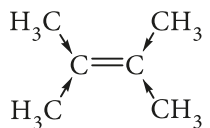


* Способ приготовления этого катализатора предложил в 1926 году американский инженер Мюррей Реней (Murray Raney): сплавление никеля с алюминием (20–50 % Ni; иногда в сплав добавляют незначительные количества цинка или хрома, после чего размолотый сплав для удаления алюминия обрабатывают горячим раствором гидроксида натрия, а затем промывают водой в атмосфере водорода). Никель Ренея — серый высокодисперсный порошок (размер частиц ~400–800 нм). Он пирофорен, т. е. самовоспламеняется на воздухе при комнатной температуре, поэтому его хранят под слоем воды, спирта или бензина. Он менее активен как катализатор, чем металлы платиновой группы, но при этом дешевле последних.



Если в молекуле алкена присутствуют донорные заместители, реакции с электрофильными реагентами пойдут значительно легче, чем для этилена. Акцепторные заместители при атоме углерода в sp^2 -гибридном состоянии, наоборот, будут затруднять эту реакцию.

Так, пропен $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ реагирует с бромом в два раза быстрее этилена, а тетраметилэтилен превосходит этилен по скорости бромирования на несколько порядков.



Тетраметилэтилен

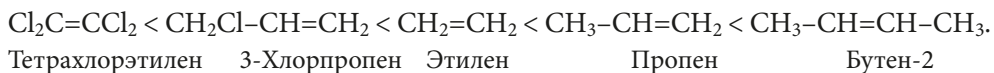
А вот тетрафенилэтилен $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, несмотря на наличие в его молекуле двойной связи, с бромом вообще не реагирует вследствие стерических затруднений и электронных эффектов.

Рассмотрим следующий пример.

Расположите приведенные ниже алкены в ряд по возрастанию скорости реакции электрофильного присоединения:

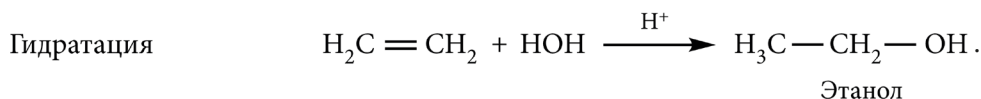
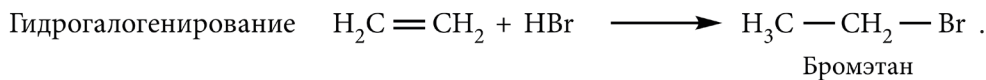
этилен, пропен, бутен-2, тетрахлорэтилен, 3-хлорпропен.

Решение. Донорные заместители ускоряют реакцию электрофильного присоединения в алкенах, акцепторные замедляют. Следовательно, перечисленные соединения выстроятся в следующий ряд по возрастанию скорости реакции электрофильного присоединения:



3. Реакции гидрогалогенирования и гидратации

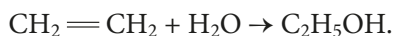
К реакциям электрофильного присоединения относятся также взаимодействие алкенов с галогеноводородами (*гидрогалогенирование*) и водой (*гидратация*).



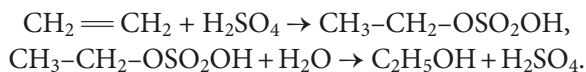
Хлороводород и бромоводород могут присоединяться к алкенам в газовой фазе, присоединение воды требует кислотного катализатора, в качестве которого используется серная или фосфорная кислота. Как и при галогенировании, реакция гидрогалогенирования начинается с атаки алкена электрофильной частицей — катионом водорода H^+ . При гидрогалогенировании образуются галогеналканы, а при гидратации — спирты.

Гидратацию алкенов можно проводить в различных условиях.

Прямая гидратация осуществляется при температуре 300°C , давлении 7 МПа; в качестве катализатора применяют ортофосфорную кислоту, нанесенную на силикагель, активированный уголь или асбест:



Гидратация происходит через стадию образования промежуточного продукта — этилсерной кислоты — с последующим гидролизом при температуре $80\text{--}90^\circ\text{C}$ и давлении 3,5 МПа:

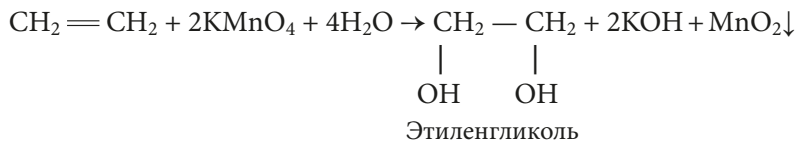


РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ АЛКЕНОВ

По сравнению с предельными углеводородами алкены легко окисляются. Состав образующихся продуктов зависит как от природы исходного алкена, так и от условий проведения реакции окисления.

1. Окисление водным раствором перманганата калия без нагревания (реакция Вагнера)

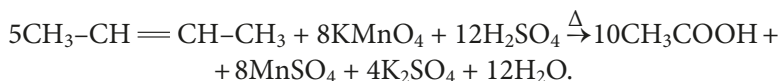
Русский химик Е. Вагнер установил, что если этилен окислять 1 %-ным водным раствором перманганата калия в нейтральной среде при пониженной температуре, образуется двухатомный спирт этиленгликоль. В процессе такого «мягкого окисления» разрыву подвергается только углерод-углеродная π -связь молекулы алкена, а σ -связь сохраняется:



Обесцвечивание водного раствора перманганата калия — еще одна *качественная реакция* при обнаружении двойной связи в молекуле.

2. Окисление алкенов раствором перманганата калия в серной кислоте

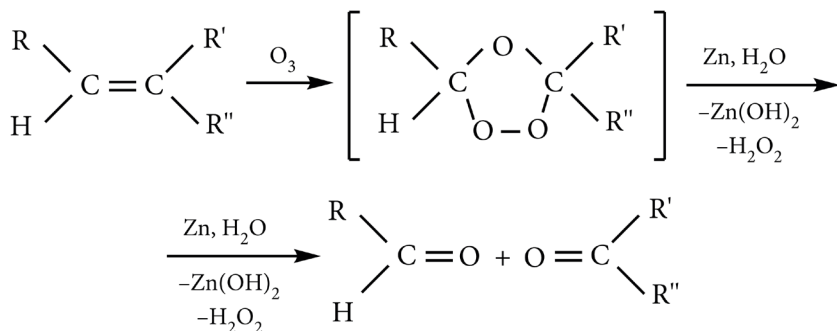
Более глубокого окисления алкенов можно добиться воздействием сильных окислителей при нагревании. Окисление алкенов сернокислым раствором перманганата калия при нагревании приводит к образованию карбоновых кислот или кетонов в зависимости от структуры алкена. Реакция происходит с разрывом углеродной цепи, т.е. воздействию окислителя подвергаются и σ -связи:



3. Озонирование алкенов (озонолиз)

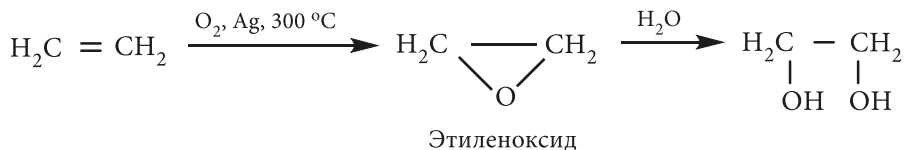
Реакция озонирования (*реакция Харриса* (Carl Dietrich Harries)) — обработка алкена озоном с последующим осторожным разложением образовавшегося на промежуточном этапе взрывчатого озонида водой в присутствии цинковой пыли — используется при расшифровке структуры неизвестного этиленового углеводорода.

Продукты озонлиза — альдегиды и кетоны. Карбонильные группы ($\text{C}=\text{O}$) в молекулах этих соединений оказываются при тех углеродных атомах, при которых в исходных алкенах находилась двойная связь:



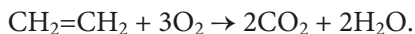
4. Окисление кислородом воздуха в присутствии серебряного катализатора

Кислородом воздуха в присутствии серебряного катализатора алкены окисляются до органических оксидов (эпоксидов). Например, из этилена образуется этиленоксид. Последний легко присоединяет воду, образуя этиленгликоль:



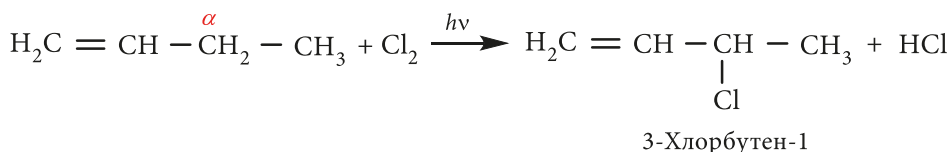
5. Горение алкенов

Наиболее глубокое окисление алкенов происходит в результате их горения:



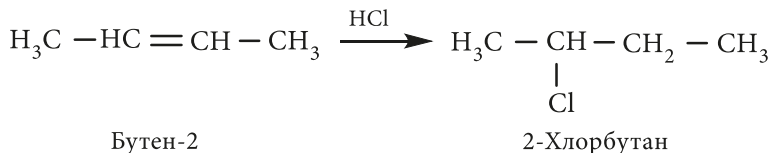
РЕАКЦИЯ РАДИКАЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ (РАДИКАЛЬНОЕ ГАЛОГЕНИРОВАНИЕ, S_R)

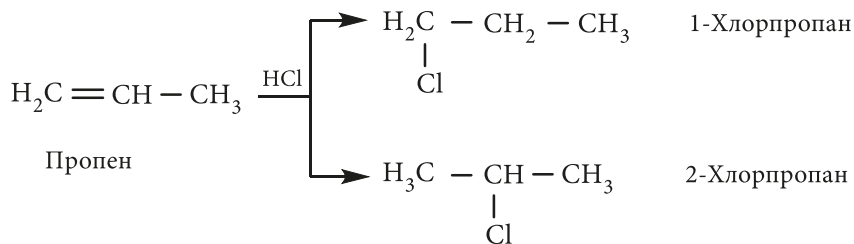
Наряду с реакцией электрофильного присоединения галогенов может происходить и замещение атома водорода на галоген в молекулах алкенов по радикальному механизму, если галогенирование проводить при облучении или при высоких температурах (450 °С). В этих условиях алкены будут вести себя подобно алканам. При этом замещению подвергается атом водорода при α-углеродном атоме (*реакция Львова*):



ПРАВИЛО МАРКОВНИКОВА И ЕГО ОБЪЯСНЕНИЕ

Сравним продукты реакций гидрохлорирования бутена-2 и пропена:

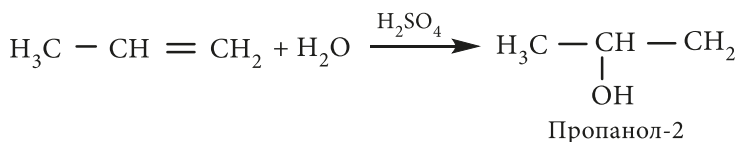




Бутен-2 является симметричным алкеном, оба углеродных атома относительно двойной связи совершенно равноценны. Поэтому в результате первой реакции образуется лишь один продукт реакции — 2-хлорбутан.

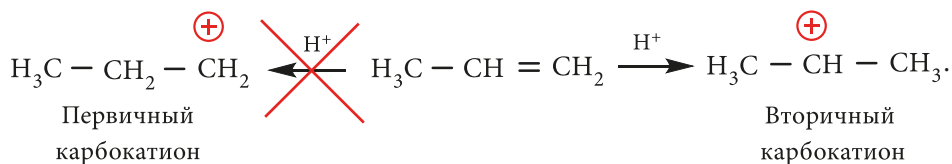
Пропен — *несимметричный алкен*. Один углеродный атом при двойной связи содержит большее число атомов водорода, чем другой. В результате реакции гидрохлорирования пропена могут образоваться два продукта: 1-хлорпропан и 2-хлорпропан. Экспериментально обнаружено, что преобладающим является 2-хлорпропан, его выход составляет 90 %.

Точно так же в результате реакции гидратации пропена преобладающим продуктом будет спирт пропанол-2, а не пропанол-1:



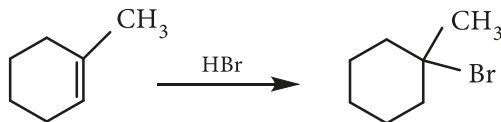
Гидрогалогенирование и гидратация несимметричных алкенов подчиняются *правилу Марковникова*: атом водорода присоединяется к наиболее гидрогенизированному углеродному атому, а атом галогена (или группа OH) — к наименее гидрогенизированному. Как можно объяснить правило Марковникова? Какова его электронная интерпретация? Рассмотрим механизм этой реакции.

Присоединение галогеноводородов (или воды) к несимметричным алкенам начинается с атаки протоном H^+ углеродного атома при двойной связи — центра с повышенной электронной плотностью. Из двух возможных карбокатионов на промежуточном этапе образуется наиболее стабильный, в данном случае вторичный:

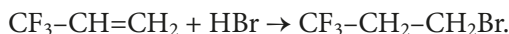


Таким образом, атом галогена при гидрогалогенировании или гидроксильная группа при гидратации окажутся при втором углеродном атоме.

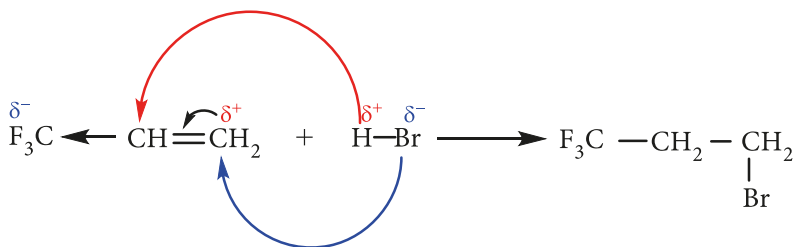
Правила Марковникова подчиняются не только углеводороды ациклического ряда, но и циклоалкены:



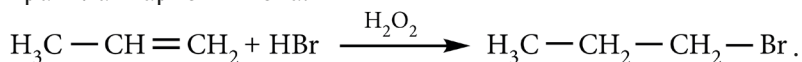
Если же в алкене присутствует электроноакцепторный заместитель, т. е. группа, обладающая способностью оттягивать на себя электронную плотность, более стабильным может оказаться первичный катион и реакция пойдет против правила Марковникова:



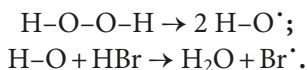
Причину этого легко объяснить, проанализировав распределение электронной плотности в молекуле трифторпропена:



Совершенно иначе происходит присоединение бромоводорода к несимметричным алкенам в присутствии пероксида водорода H_2O_2 . В 1933 году профессор Чикагского университета Моррис С. Хараш (Караш; Morris Selig Kharasch; 1895–1957) обнаружил, что в присутствии каталитических количеств пероксида водорода реакция несимметричных алкенов с бромоводородом происходит против правила Марковникова:



Нарушение правила Марковникова в присутствии H_2O_2 объясняется иным механизмом реакции:



Образующийся радикал брома атакует алкен с образованием более стабильного вторичного радикала $\text{CH}_3\text{—}^\bullet\text{CH—CH}_2\text{Br}$.



Владимир Васильевич Марковников (1837–1904)

Русский химик-органик, ученик А. М. Бутлерова. Сформулировал правило о направлении реакций присоединения галогеноводородов и воды по двойной связи несимметричных алкенов (*правило Марковникова*).

В 1869 году В. В. Марковников защитил докторскую диссертацию «Материалы по вопросу о взаимном влиянии атомов в химических соединениях». Исследовал состав нефти, заложив основы нефтехимии как самостоятельной науки. Открыл новый класс органических веществ — *нафтенy* (циклоалканы, присутствующие в нефти).

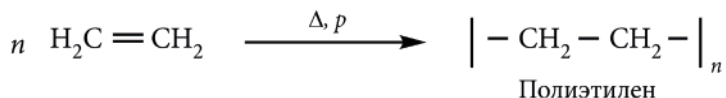
Таким образом, в этих условиях присоединение бромоводорода происходит по радикальному механизму (A_R).

Перекисный эффект наблюдается только для бромоводорода: для HCl и HI такой закономерности не наблюдается. Почему? Связь H–Cl значительно прочнее связи H–Br, поэтому и радикал хлора образуется гораздо медленнее. С другой стороны, хотя связь H–I разрывается существенно легче, чем H–Br, но генерируемый радикал иода отличается малой реакционной способностью и присоединяется по двойной связи очень медленно.

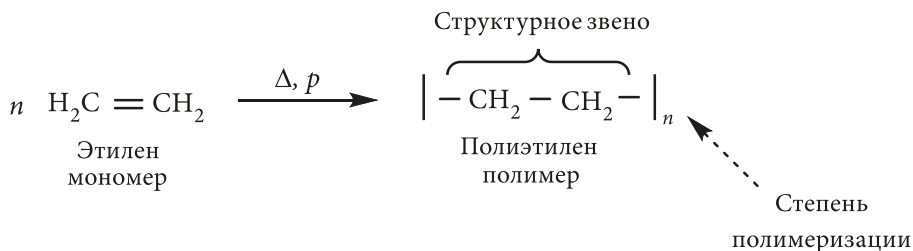
РЕАКЦИИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ.

ПЕРВОНАЧАЛЬНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ПОЛИМЕРАХ

Одной из важнейших для алкенов является реакция полимеризации. В результате реакции образуются *полимеры* — высокомолекулярные соединения, молекулы которых состоят из большого числа повторяющихся группировок (мономерных звеньев). Полимеризация происходит за счет разрыва двойных связей в молекулах мономеров и присоединении их друг к другу:

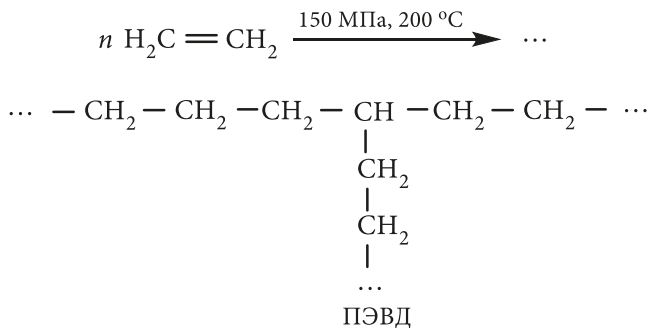


Исходные вещества в реакциях полимеризации называются *мономерами*, повторяющийся фрагмент (определенная группа атомов) — *структурным звеном*, число структурных звеньев в молекуле — *степенью полимеризации*:



Первое применение полиэтилен нашел в качестве изоляции электропроводов. В 1948 году из полиэтилена стали изготавливать посуду, бутылки, упаковку, предметы домашнего обихода.

Из-за сильной разветвленности макромолекул он имел низкую плотность и недостаточную механическую прочность. Такой материал получил название *полиэтилен высокого давления* (ПЭВД). Его получают радикальной полимеризацией этилена при температурах от 150 до 200 °С и давлении 150 МПа:



Молекулы ПЭВД имеют разветвленное строение, что существенно сказывается на свойствах полиэтилена.

Новые перспективы использования полиэтилена появились в 1953 году с открытием немецким ученым Карлом Циглером (Karl Waldemar Ziegler) особых катализаторов процесса полимеризации — металлоорганических соединений. Циглер установил, что в присутствии незначительных количеств TiCl_4 и $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ полимеризация проходит при температуре 100 °С и весьма умеренных давлениях (до 0,2 МПа):



При этом образуется полимер с молекулярной массой несколько миллионов, большей плотностью за счет плотной упаковки практически линейных молекул и очень высокой механической прочностью. Такой продукт стали на-

зывать *полиэтиленом низкого давления* (ПЭНД). В отличие от полиэтилена высокого давления структура ПЭНД линейна. Этот полимер стал незаменимым материалом для производства труб, ведер, деталей машин, кухонной посуды, бытовых предметов.

ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Как природа заместителя влияет на реакцию электрофильного присоединения в алкенах?
2. Расположите в ряд по возрастанию реакционной способности в реакциях электрофильного присоединения следующие вещества: этилен; бутен-2; 2-метилбутен-2; пропен; 2,3-диметилбутен-2. Ответ мотивируйте.
3. С какими из перечисленных ниже веществ реагирует бутен-2: водород, бром, хлороводород, вода, раствор перманганата калия, азот, кислород? Напишите уравнения реакций, обозначьте условия их осуществления.
4. Объясните следующие факты:
 - а) этилен легко реагирует с бромной водой, а тетрацианоэтилен $(\text{CN})_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2$ — нет;
 - б) этилен реагирует с кислотами, но не взаимодействует со щелочами;
 - в) этилен фактически не реагирует с водой, но при пропускании его через концентрированную серную кислоту происходит присоединение молекулы воды к молекуле этилена.
5. Какими методами можно очистить *n*-гексан от примеси гексена-3, а 2,4-диметилпентан — от примеси гексена-1?
6. Окисление непредельного углеводорода А в зависимости от конкретных условий может привести к образованию различных продуктов: альдегида, используемого при производстве важнейшей органической кислоты; двухатомного спирта, применяемого в качестве антифриза; эпоксида, необходимого при производстве эпоксидных смол, синтетических каучуков и волокон. О каком углеводороде идет речь? Напишите уравнения соответствующих химических реакций и укажите условия их осуществления.
7. Если проводить бромирование этилена в растворе метилового спирта CH_3OH , то наряду с 1,2-дибромэтаном образуется и соединение $\text{Br}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$. Дайте объяснение этому факту и подтвердите свои рассуждения уравнениями химических реакций.
8. Напишите структурную формулу алкена, при озонолизе которого образовались: а) формальдегид и бутанон; б) пропаналь и ацетон; в) пропаналь, ацетон и бутандиаль.
9. Определите молекулярную формулу вещества, если при сгорании 3,5 г его получили 11 г углекислого газа и 4,5 г воды. Плотность паров этого вещества по азоту составляет 2,5.
10. В результате бромирования 11, 2 г несимметричного алкена образовалось 43,2 г дибромиды. О каких алкенах может идти речь? Напишите уравнения реакций их бромирования, гидробромирования и гидратации.
11. Объясните, в чем отличие в строении и свойствах полиэтилена высокого давления (ПЭВД) и полиэтилена низкого давления (ПЭНД).

12. Напишите уравнения реакций получения следующих полимеров: а) полипропилена; б) поливинилхлорида; в) изобутилена.
13. Предложите метод синтеза полиэтилена, используя в качестве исходного сырья неорганические соединения.
14. При полимеризации 140 г изобутилена в присутствии серной кислоты был получен диизобутилен. Непрореагировавший изобутилен отогнали, а на диизобутилен действовали бромом, причем было израсходовано 120 г брома. Вычислите выход диизобутилена.

§ 13. ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ АЛКЕНОВ

Получение алкенов

Способы получения алкенов можно подразделить на промышленные и лабораторные.

Рассмотрим основные направления промышленного получения алкенов.

1. Промышленные способы

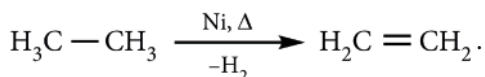
К промышленным способам относятся крекинг нефти и дегидрирование алканов.

Использование крекинг-газа. Крекинг-газ — побочный продукт переработки нефти. В его состав входят водород, низшие алканы ($C_1 — C_4$), а также этилен, пропен, изомерные бутены. Этилен обнаружен также в коксовом газе.

Термический или каталитический крекинг алканов:



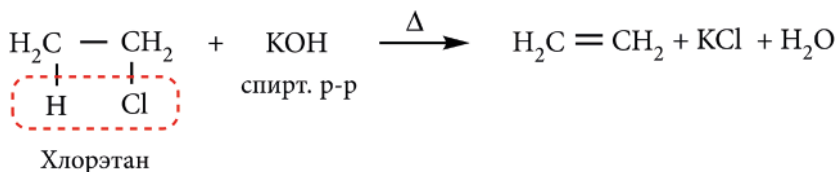
Дегидрирование алканов:



2. Лабораторные способы

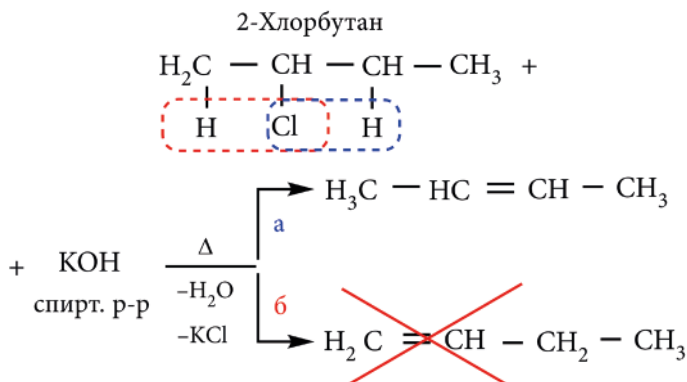
Все лабораторные способы получения алкенов основаны главным образом на реакциях отщепления.

Реакция дегидрогалогенирования (отщепление галогеноводорода). Отщепление галогеноводорода происходит при нагревании под действием спиртового раствора щелочи. Поскольку это сильное основание, оно и проявляет способность отщеплять кислоту (галогеноводород).



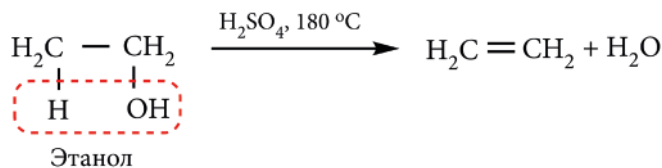
Использование же водного раствора щелочи приводит к образованию совсем другого продукта — спирта.

Если отщепление молекулы галогеноводорода происходит от несимметричного алкилгалогенида, то отщепление атома водорода происходит от *наименее гидрогенизированного* (с меньшим числом водородных атомов) атома углерода, т. е. в качестве главного продукта образуется алкен с бóльшим числом алкильных заместителей при двойной связи. Эта закономерность открыта в 1875 году русским химиком и учеником Бутлерова Александром Михайловичем Зайцевым и носит название *правила Зайцева*.

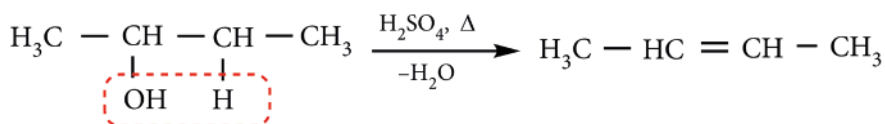


Бутен-1 получается в незначительных количествах.

Реакция дегидратации. В качестве катализатора и водоотнимающего агента используют обычно концентрированную серную кислоту:



Дегидратация спиртов происходит с участием серной, фосфорной кислот или оксида алюминия. Отщепление молекулы воды для вторичных и третичных спиртов также определяется правилом Зайцева.



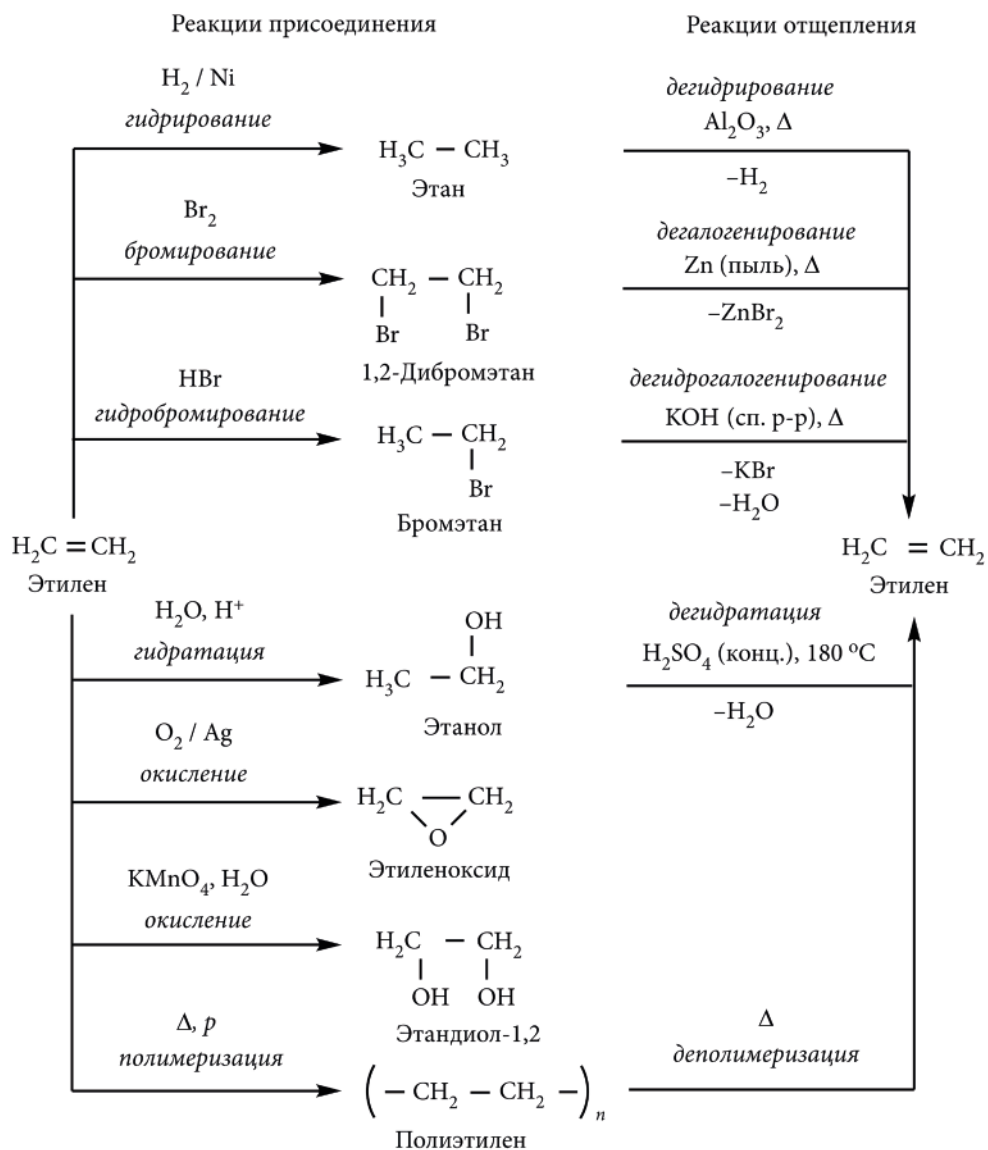
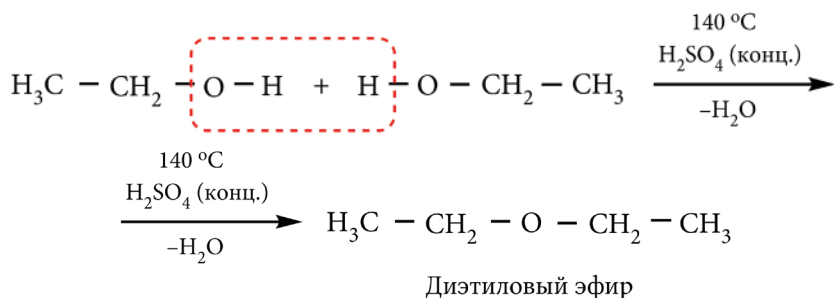


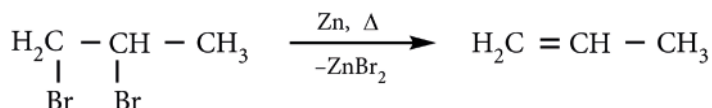
Рис. 3.2. Свойства и способы получения этилена

Обратим внимание на то, что алкены в этой реакции образуются в ходе внутримолекулярной дегидратации спиртов.

В более мягких условиях ($t < 140^\circ\text{C}$) происходит межмолекулярная дегидратация спиртов с образованием простых эфиров:



Дегалогенирование 1,2-дигалогеналканов. В качестве лабораторного способа получения алкенов используется и реакция дегалогенирования дигалогеналканов, в молекулах которых атомы галогенов размещаются у соседних углеродных атомов:



Основные химические свойства алкенов и методы их получения на примере этилена представлены на схеме (рис. 3.2).

Применение этилена

На основе этилена получают уксусный альдегид, этиловый спирт, ацетилен, этиленоксид и т.д. Значительные количества этилена идут на производство полиэтилена.

ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Напишите уравнения реакций получения пропена из: а) пропанола-1; б) пропанола-2; в) 1-хлорпропана; г) 2-хлорпропана; д) 1,2-дихлорпропана.
2. Предложите метод синтеза бутена-2 с использованием в качестве исходного соединения бутена-1.
3. Изооктан (2,2,4-триметилпентан) — антидетонационная добавка к бензину — может быть синтезирован из изобутилена и изобутана в присутствии минеральных кислот. Запишите уравнение химической реакции синтеза этого углеводорода и обсудите механизм реакции.
4. Укажите, из каких галогенопроизводных углеводородов при действии спиртового раствора KOH могут быть получены следующие алкены: 2-метилпентен-1; 3-метилпентен-2; 4-метил-3-этилпентен-2; 3-этилгексен-2?

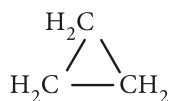
- Какие соединения образуются при нагревании с концентрированной серной кислотой следующих спиртов: пропанола-1; 2-метилпропанола-2; 2,3-диметилбутанола-2?
- Напишите уравнения химических реакций, обеспечивающих осуществление следующей цепочки превращений, и укажите условия, при которых они возможны: пропан \rightarrow 2-бромпропан \rightarrow пропен \rightarrow 1-бромпропан \rightarrow пропанол-1 \rightarrow пропен.
- Смесь бутена-2 и пропена массой 9,8 г занимает объем 4,48 л (н.у.). Вычислите массовые и объемные доли компонентов в смеси. Рассчитайте плотность этой смеси по кислороду.

§ 14. ЦИКЛОАЛКАНЫ: ИЗОМЕРИЯ, НОМЕНКЛАТУРА, ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПОЛУЧЕНИЕ

Общие сведения о циклоалканах

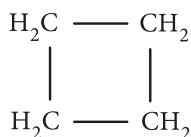
Особый класс соединений представляют собой углеводороды, в молекулах которых углеродная цепь замкнута в цикл. Они называются *циклоалканами*. По современной классификации циклоалканы подразделяются на малые циклы (3- и 4-членные); нормальные циклы (от 5- до 7-членных); средние циклы (от 8- до 11-членных); большие, или макроциклы (12-членные и более крупные).

Для того чтобы цепь углеродных атомов была замкнута в цикл, требуется как минимум три углеродных атома. Поэтому первым представителем класса циклоалканов является циклопропан:

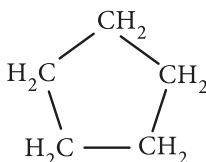


Долгое время циклопропан использовался в анестезиологии для наркоза во время хирургических операций. Многие медико-биологические препараты и средства защиты растений (гербициды, фунгициды и пестициды) являются соединениями, молекулы которых содержат трехчленный углеродный цикл. Более сложные циклоалканы находят применение в качестве высокоэффективного топлива для космических ракет.

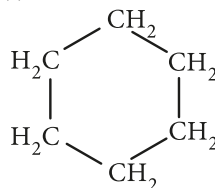
Следующим представителем этого класса является циклобутан — циклический углеводород, молекула которого содержит в составе цикла четыре углеродных атома, далее — циклопентан, циклогексан и т.д.



Циклобутан



Циклопентан



Циклогексан

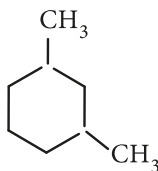
Каждый последующий член ряда отличается от предыдущего на группу CH_2 . Если вывести молекулярные формулы перечисленных циклоалканов, получаем C_3H_6 , C_4H_8 , C_5H_{10} , C_6H_{12} . Образование цикла углеродных атомов из открытой цепи приводит к удалению двух атомов водорода. Следовательно, общая молекулярная формула для класса циклоалканов — C_nH_{2n} . Они относятся к *алициклическим* (алифатическим циклическим) углеводородам.

Алифатические кольца часто изображают в виде правильных многоугольников: треугольника (циклопропан), квадрата (циклобутан) и т. д., подразумевая, что в узлах цикла размещаются углеродные атомы, каждый из которых соединен с двумя атомами водорода (если в цикле нет иных заместителей):

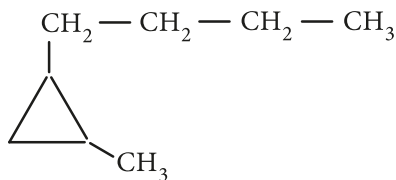


Номенклатура и изомерия циклоалканов

Названия алициклических углеводородов образуются путем прибавления приставки «цикло-» к имени соответствующего алкана с тем же числом атомов углерода. Если в кольце имеются заместители, их положение обозначается цифрами таким образом, чтобы соответствующие числа были минимальными, например, 1,3-диметилциклогексан (а не 1,5-диметилциклогексан):

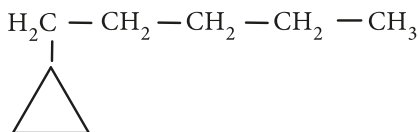


Если в кольце имеется один заместитель, то номер углеродного атома, при котором он расположен, не указывается, поскольку все атомы углерода цикла эквивалентны. Определенные сложности могут возникнуть при наличии в цикле боковой цепи. Проблема заключается в том, какой фрагмент взять в качестве основного названия: цикл или цепь. При этом руководствуются двумя принципами: максимальная замещенность фрагмента и размер фрагмента. В углеводороде, молекула которого содержит несколько цепочек, присоединенных к циклу, за основу берется цикл, например в следующей структуре (очередность перечисления заместителей обусловлена алфавитным порядком):



1-Бутил-2-метилциклопропан

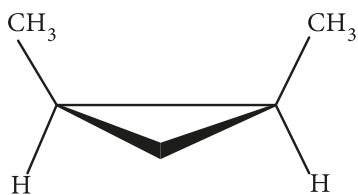
Если углеродная цепь по числу атомов углерода больше цикла, то за основу берется боковая цепь, например:



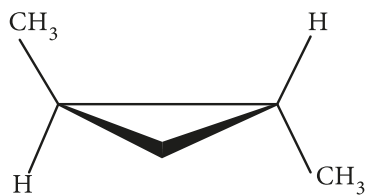
1-Циклопропилпентан

В ряду циклоалканов различают следующие виды структурной изомерии: изомерия взаимного положения заместителей; изомерия углеродного скелета заместителя, например пропилциклобутан и изопропилциклобутан; межклассовая изомерия (циклоалканы изомерны алкенам: например, циклопентан и 2-метилбутен-1).

И наконец, два типа стереоизомерии, характерные для циклоалканов: *геометрическая*, или *цис-транс-изомерия*:



цис-1,2-Диметилциклопропан

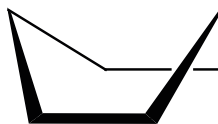


транс-1,2-Диметилциклопропан

и конформационная изомерия, например в случае циклогексана «кресло» и «ванна»:



«кресло»



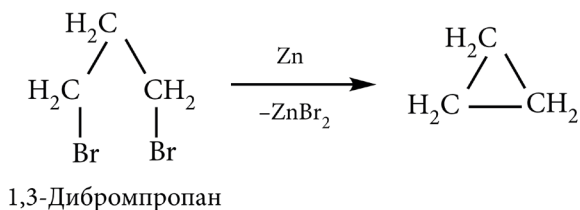
«ванна»

Наиболее распространенными в природе циклоалканами являются циклопентан, циклогексан и их алкилзамещенные. Их также называют *нафтенами*, поскольку впервые они были обнаружены В.В. Марковниковым в составе нефти.

Физические свойства и получение циклоалканов

Циклопропан и циклобутан при обычных условиях — бесцветные газы, циклопентан и циклогексан — бесцветные жидкости с бензиновым запахом. Они легче воды и в воде не растворяются, их плотности равны соответственно 0,75 и 0,77 г/см³. Температуры плавления и кипения циклоалканов несколько выше, чем у алканов. Характерная способность углеводородов с открытой цепью «изгибаться» затрудняет их упаковку в кристаллической решетке (отсюда более низкие температуры плавления), а также понижает их тенденцию к взаимодействию с другими подобными себе молекулами (отсюда и более низкие температуры кипения).

Циклопентан и циклогексан можно выделить из нефти. Циклопропан вследствие высокой реакционной способности не встречается в природе в свободном состоянии. Его можно получить действием цинковой пыли в этиловом спирте на 1,3-дибромиды, что представляет собой внутримолекулярный аналог реакции Вюрца:



Аналогичным образом можно получать и другие циклоалканы.

ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Составьте структурные формулы изомеров состава C₄H₈ и назовите их по номенклатуре IUPAC.
2. Какие углеводороды получатся при действии цинка на следующие диалогенопроизводные: 2,4-дибромпентан; 2,3-дибромгексан; 2,3-дибром-2,3-диметилбутан? Напишите уравнения реакций и назовите продукты.
3. Какие из приведенных далее названий веществ даны неверно: 1,6-диметилцилогексан; пентилциклопропан; бромциклопентан; 1,2-диметилциклобутан? Исправьте ошибочные названия.

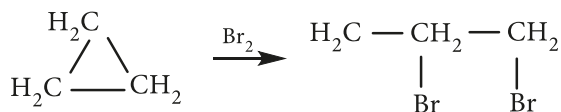
4. Изобразите конформации кресла и ванны для этилциклогексана. Какая из этих конформаций будет более стабильной?
5. К смеси циклобутана и циклопропана объемом 100 мл добавили 500 мл кислорода и смесь взорвали. После конденсации паров воды и приведения полученной газовой смеси к исходным условиям ее объем составил 340 мл. Вычислите объемные и массовые доли компонентов в исходной газовой смеси углеводородов (объемы газов приведены к одинаковым условиям).
6. При сгорании 21 г органического вещества образовалось 33,6 л (н. у.) углекислого газа и 27 г воды. Плотность этого органического вещества по водороду равна 35. Выведите молекулярную формулу органического вещества. Составьте формулы трех изомеров, соответствующих условию задачи.

§ 15. СТРОЕНИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦИКЛОАЛКАНОВ

Химические особенности циклоалканов

Малые циклы — *циклопропан* и *циклобутан* — по своему химическому поведению заметно отличаются от других членов ряда. Для них, как и для изомерных им алкенов, характерны в первую очередь реакции присоединения с разрывом цикла.

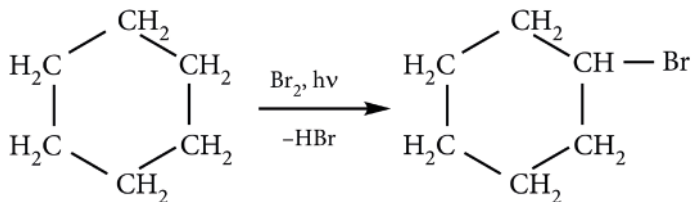
Циклопропан легко вступает в реакцию присоединения с бромом:



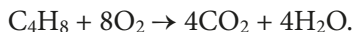
Таким образом, различить изомерные циклопропан и пропен с помощью бромной воды нельзя. Это возможно, если использовать водный раствор перманганата калия: пропен обесцвечивает водный раствор KMnO_4 в мягких условиях, а циклопропан — лишь при нагревании.

Циклопентан и циклогексан ведут себя иначе, напоминая алканы.

Наиболее характерны для них реакции радикального замещения. Так, при бромировании циклогексана на свету или при высоких температурах образуется бромциклогексан:

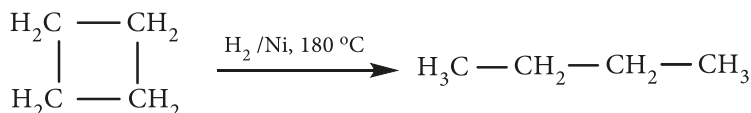
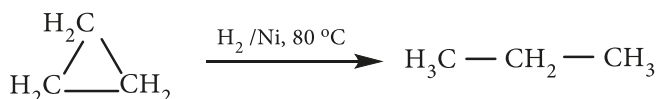


Циклоалканы горючи. Их горение происходит так же, как и горение алканов, например:

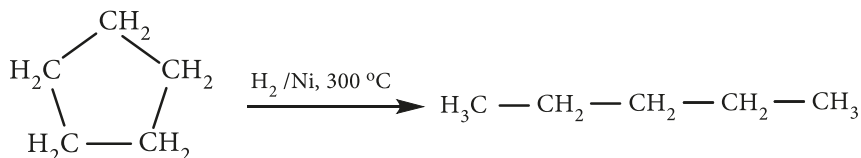


Гидрирование циклоалканов проводят в присутствии катализаторов с образованием соответствующих алканов.

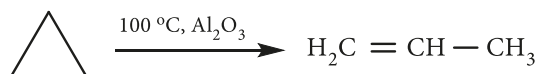
При этом условия гидрирования для разных циклоалканов различаются: чем меньше цикл, тем легче он присоединяет водород. Циклопропан гидрируется при температуре 80 °С, а циклобутан — при 180 °С:



Для гидрирования циклопентана уже требуется температура свыше 300 °С:



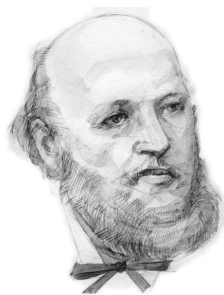
Циклопропан и циклобутан термодинамически менее стабильны, чем соответствующие изомерные им алкены, а циклопентан и циклогексан, наоборот, более стабильны. Поэтому для циклопропана возможна, например, изомеризация с образованием пропена при пропускании его над нагретым оксидом алюминия:



Строение циклоалканов

В молекулах циклоалканов все связи одинарные, поэтому каждый из атомов углерода образует четыре σ -связи, для формирования которых требуется четыре гибридные орбитали. Таким образом, атомы углерода должны находиться в состоянии sp^3 -гибридизации.

Пытаясь объяснить anomальное поведение малых циклов и полагая, что молекулы всех циклоалканов имеют плоское строение, немецкий химик

**Адольф Байер (1835–1917)**

Немецкий химик-органик, профессор Страсбургского и Мюнхенского университетов. В 1885 году разработал теорию напряжения, объяснявшую, почему шести- и пятичленные углеродные кольца стабильнее колец из большего или меньшего числа углеродных атомов. Ввел понятие о *цис-транс*-изомерии в циклах. В 1905 году А. Байеру присуждена Нобелевская премия по химии за изучение структуры и синтез красителя индиго.

Адольф Байер (Johann Friedrich Wilhelm Adolf von Baeyer) в 1885 году выдвинул свою *теорию напряжения*. Основываясь на тетраэдрическом строении атома углерода, он утверждал, что любое изменение валентного угла в молекуле циклоалкана приводит к ее дестабилизации. Согласно этой теории, молекулы циклопропана и циклобутана должны быть *напряжены*, так как углы между связями С–С–С не могут принять нормальное тетраэдрическое значение $109^{\circ}28'$. В основе количественной оценки этого напряжения (α) лежит отклонение между реальным валентным углом в молекуле циклоалкана и тетраэдрическим (*ненапряженным*) углом алкана (рис. 3.3):

$$\alpha = \frac{109^{\circ}28' - 60^{\circ}}{2} = 24^{\circ}44'.$$

Таким образом, можно рассчитать угловое напряжение в различных циклоалканах.

Каковы же современные представления о строении молекул циклоалканов? Оказалось, что теория Байера справедлива, строго говоря, только для циклопропана. Напомним, что в основе этой теории лежало положение о плоском строении всех циклов. В 1890 году ассистент Высшей технической школы в Берлине Г. Заксе указал на то, что напряжение может быть устранено при нарушении плоского расположения атомов в циклах. Действительно, благодаря возможности вращения различных частей молекулы вдоль одинарных σ -связей молекулы циклоалканов могут существовать в различных конформациях.

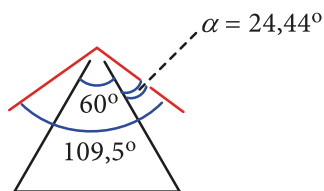


Рис. 3.3. Вычисление угла напряжения в циклопропане. Красным цветом выделен тетраэдрический угол $109,5^{\circ}$

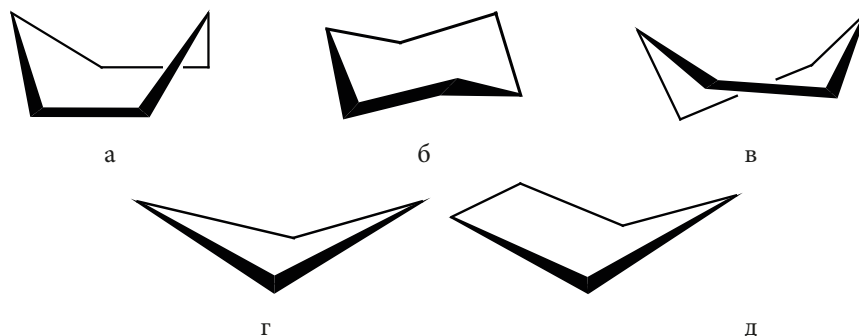


Рис. 3.4. Конформации: циклогексана (а — «ванна», б — «кресло», в — «твист»); циклобутана (г); циклопентана (д — «конверт»)

Например, для циклогексана существует несколько таких конформаций: «ванна», «кресло» и «твист» (рис. 3.4). Наиболее устойчивой является конформация *кресла*: разница в энергии образования конформаций «ванна» и «кресло» составляет $\sim 28,8$ кДж/моль.

Только циклопропан существует в единственно возможной плоской конформации, а уже циклобутан не является плоским циклом (см. рис. 3.4), не говоря уже о циклопентане и циклогексане.

Энергия напряжения молекулы может быть определена как различие в ее устойчивости, измеренной экспериментально, и ее теплоты образования, рассчитанной из стандартных вкладов групп, применимых к ненапряженным углеводородам. Сравните энергии напряжения (ккал/моль) для некоторых циклических углеводородов, представленных в табл. 3.1. В качестве эталона ненапряженного цикла принят циклогексан.

Длины связей С-С и С-Н в циклопропане меньше, а валентный угол НСН — больше, чем в этане (рис. 3.5).

Известно, что прочность связей определяется эффективностью перекрытия и типом атомных орбиталей. Так, если при образовании σ -связи гибридные орбитали перекрываются вдоль прямой, соединяющей два атома, то при

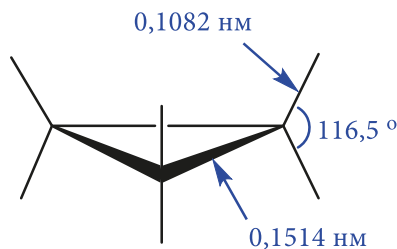


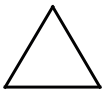

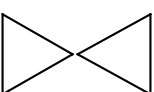


Рис. 3.5. Длины связей и валентные углы в молекуле циклопропана

Таблица 3.1. Значения энергий напряжения некоторых циклических углеводородов

Циклоалкан	Структурная формула	Энергия напряжения, ккал/моль
Циклогексан		1,0
Циклобутан		26,0
Циклопропан		29,0
Бициклобутан		68,4
Спиропентан		63,6

образовании π -связи перекрывание p -орбиталей осуществляется вне этой линии. Отсюда очевидно, что σ -связи должны быть более прочными, чем π -связи. Кроме того, прочность σ -связи увеличивается с повышением доли s -орбитали в гибридной атомной орбитали.

Профессор Оксфордского университета Ч. Коулсон (Charles Alfred Coulson) предложил модель электронного строения циклопропана с участием *изогнутых*, или «банановых» связей в циклопропане (рис. 3.6).

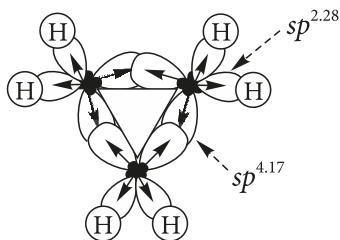


Рис. 3.6. «Банановые» связи в молекуле циклопропана

В отличие от ненапряженных молекул перекрывание гибридных орбиталей в циклопропане не может осуществиться по прямой, соединяющей два углеродных атома.

ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Используя теорию Байера, рассчитайте угол напряжения в молекулах циклопентана и циклогексана. Почему циклогексан является устойчивым циклом, несмотря на существование напряжения (по Байеру) в этом цикле?
2. Одним из способов повышения октанового числа (улучшения качества топлива), применяемых при переработке нефти, является *риформинг* — каталитическое высокотемпературное гидрирование углеводородов. При этом алканы превращаются в циклоалканы, а последние — в ароматические углеводороды. Приведите примеры подобных процессов для углеводородов, молекулы которых содержат 6, 7 и 8 углеродных атомов.
3. Хлоро- и бромоводороды присоединяются к циклопропану в водном растворе с разрывом цикла. Для алкилзамещенных циклопропанов реакция идет по правилу Марковникова. Напишите уравнение реакции метилциклопропана с бромоводородной кислотой.
4. Напишите уравнения реакции гидрирования и бромирования:
а) 1,2-диметилциклопропана; б) циклопентана.
5. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить цепочку превращений веществ: 1,3-дибромпропан → циклопропан → пропан → 2-бромпропан → 2,2-дибромпропан.
6. Циклопентан объемом 7,47 мл сожгли в избытке кислорода. После конденсации паров воды смесь газообразных продуктов реакции пропустили в 12%-ный раствор гидроксида натрия массой 200 г. Вычислите массовые доли солей в растворе после реакции. (Плотность циклопентана равна 0,75 г/см³, растворимостью кислорода в воде можно пренебречь.)
7. Для гидрирования порции бутана и циклобутана потребовалось 200 мл водорода. При сгорании продукта реакции образовалось 2 л углекислого газа (н. у.). Вычислите объемные доли компонентов в исходной смеси углеводородов.

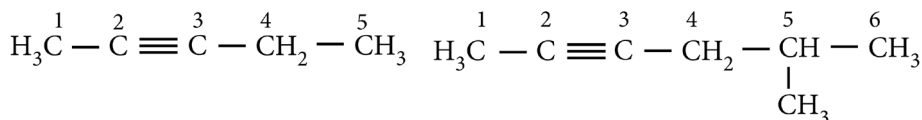
§ 16. АЛКИНЫ: ИЗОМЕРИЯ И НОМЕНКЛАТУРА. СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛЫ АЦЕТИЛЕНА

Общие сведения об алкинах и их номенклатура

Алкины — непредельные углеводороды с открытой цепью, в молекулах которых содержится одна тройная связь (остальные связи одинарные). Общая молекулярная формула алкинов C_nH_{2n-2} . Простейший представитель ряда алкинов — *ацетилен* ($H-C\equiv C-H$). Впервые ацетилен был выделен в 1836 году

английским химиком Э.Дэви (Edmund Davy) при разложении карбида калия водой. Название этому веществу дал в 1860 году французский химик М.Бертло, получивший ацетилен в атмосфере водорода в разряде электрической дуги между угольными электродами. Он и высказал предположение, что ацетилен, подобно метану и этилену, является родоначальником гомологического ряда ацетиленовых углеводородов.

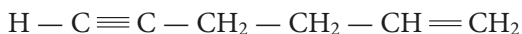
Название ацетилена по номенклатуре IUPAC — *этин*, т. е. суффикс «-ан» в названии предельного углеводорода (алкана) заменяется на суффикс «-ин» для соответствующего углеводорода, содержащего одну тройную связь (алкина). При составлении названия необходимо учесть следующее: главная углеродная цепь должна включать кратную (в данном случае тройную) связь; нумерация цепи идет с того конца, к которому ближе расположена тройная связь; ее местоположение указывается наименьшим из номеров двух углеродных атомов; предпочтение при нумерации главной цепи, так же как и в случае алкенов, отдается не положению заместителя, а кратной связи, например:



Пентин-2

5-Метил-гексин-2

Если молекула углеводорода содержит наряду с тройной и двойную связь, такие углеводороды называются *ениновыми*: суффикс «-ен» указывает на наличие двойной, а «-ин» — на наличие тройной связи. При этом, если обе кратные связи равноотстоят от концов углеродной цепи, нумерацию определяет положение двойной связи, как, например, в данном случае:



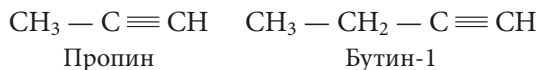
Гексен-1-ин-5

Кроме номенклатуры IUPAC иногда пользуются рациональной, в которой алкины рассматривают как производные простейшего члена ряда — ацетилена. Например, пропин по этой номенклатуре можно представить как производное ацетилена, в молекуле которого один водородный атом замещен на метильную группу. Его название по рациональной номенклатуре — *метилацетилен*, название бутина-2, где оба ацетиленовых водородных атомов замещены на метильные группы, — *диметилацетилен* и т. д.



Использование рациональной номенклатуры оправданно только для низкомолекулярных алкинов. Алкины с концевой тройной связью, т. е. сам ацети-

лен, пропин, бутин-1, пентин-1 и др., называют *терминальными* ацетиленовыми углеводородами.



Такие алкины имеют особые химические свойства, отличающие их от ацетиленовых углеводородов, в молекулах которых тройная связь удалена от концевого углеродного атома, что будет рассмотрено позже.

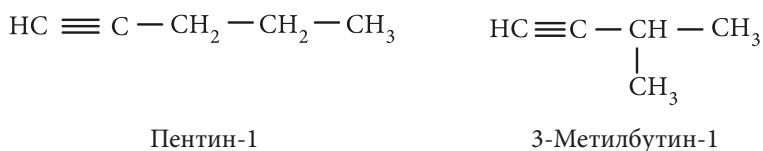
Подобно классам алканов и алкенов каждый последующий член гомологического ряда алкинов отличается от предыдущего на гомологическую разность CH_2 . Гомологи сходны по физическим, химическим свойствам и строению.

Изомерия алкинов

Рассмотрим основные типы изомерии, характерные для класса алкинов.

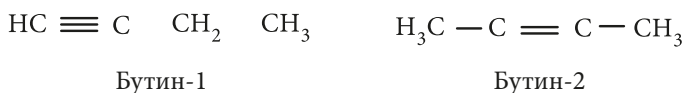
1. Изомерия углеродного скелета

Например:



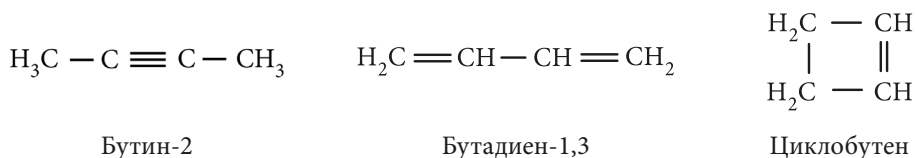
2. Изомерия положения кратной связи (в данном случае тройной)

Например:



3. Межклассовая изомерия

Состав $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ имеют, кроме алкинов, углеводороды, молекулы которых содержат две двойные связи (*алкадиены*), или циклические углеводороды, содержащие в составе цикла одну двойную связь (*циклоалкены*), например:



В алкинах, в отличие от алкенов, отсутствует *цис-транс*-изомерия.

Строение молекулы ацетилена

Каждый атом углерода в молекуле ацетилена образует с двумя своими соседями (углеродным и водородным атомами) две σ -связи: C–H и C–C. Для образования σ -связей атому углерода требуются две гибридные орбитали, которые могут образоваться при смешении одной s - и одной p -орбитали (sp -гибридизация). Они располагаются под углом 180° (рис. 3.7, а), поэтому молекула ацетилена имеет линейное строение: два атома углерода и два атома водорода расположены на одной прямой; валентные углы равны 180° (рис. 3.7, б).

При этом у каждого из атомов углерода в молекуле ацетилена остается по одному неспаренному электрону на p_y - и p_z -орбиталях, взаимодействие которых приводит к образованию двух π -связей (рис. 3.8). Распределение электронной плотности между атомами углерода в ацетилене обладает цилиндрической симметрией (« π -электронный чулок»), в отличие от плоскостной симметрии электронного облака углерод-углеродной связи в молекуле этилена. За счет дополнительного перекрывания p_z -орбиталей длина связи $\text{C}\equiv\text{C}$ короче, чем в алкенах, и равна 0,120 нм. Энергия связи $\text{C}\equiv\text{C}$ составляет 837 кДж/моль, что на 216 кДж/моль меньше суммы энергий трех одинарных связей.

Большую полярность ацетиленовой $\equiv\text{C}-\text{H}$ -связи по сравнению со связью $=\text{C}-\text{H}$ объясняют более заметным вкладом s -орбиталей в гибридную орбиталь атома углерода. Электроотрицательность (ЭО) атомов углерода падает

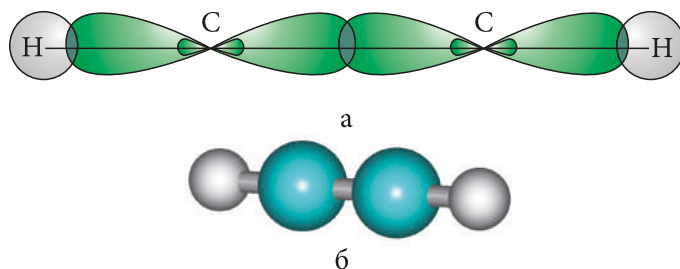


Рис. 3.7. Схема образования σ -связей в молекуле ацетилена (а) и шаростержневая модель этой молекулы (б)

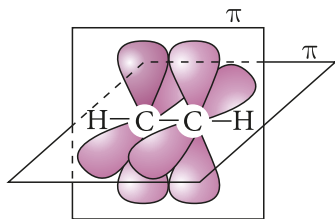
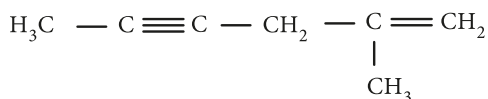


Рис. 3.8. Схема образования π -связей в молекуле ацетилена

в следующем ряду: $sp > sp^2 > sp^3$. Сравним величины относительной электроотрицательности по шкале Полинга для атома углерода: ЭО (C (sp^3)) = 2,5; ЭО (C (sp^2)) = 2,8; ЭО (C (sp)) = 3,1. Поэтому атом водорода, соединенный с углеродным атомом в sp -гибридном состоянии, «кислый», способен замещаться на металл. Этой реакцией пользуются для отличия ацетиленовых углеводородов с концевой (терминальной) тройной связью от других алкинов.

ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Среди приведенных углеводородов найдите формулы алкинов и составьте структурные формулы всех возможных изомеров: C_3H_6 , C_4H_6 , C_2H_2 , C_6H_{14} , C_6H_6 , C_5H_8 .
2. Составьте молекулярные формулы алкинов, в молекулах которых число углеродных атомов равно: а) 3; б) 7; в) 10; г) 200; д) $x + 2$.
3. Составьте молекулярные формулы алкинов, в молекулах которых число водородных атомов равно: а) 10; б) 16; в) 100; г) 98; д) y .
4. Напишите структурные формулы изомерных ацетиленовых углеводородов состава C_8H_{14} , главная цепь которых состоит из шести углеродных атомов, и назовите их.
5. Укажите гибридное состояние каждого из углеродных атомов в углеводороде, структурная формула которого представлена ниже, и назовите его.



6. Энергия разрыва тройной связи в ацетилене составляет 812 кДж/моль. Это меньше, чем утроенное значение разрыва C–C-связи. Как объяснить данный факт и какие выводы относительно реакционной способности ацетилена можно сделать на его основании?
7. Этилен легче вступает в реакции электрофильного замещения, чем ацетилен. Как это следует из сравнительных характеристик электронного строения указанных углеводородов?

§ 17. ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛКИНОВ

Физические свойства алкинов

Алкины по физическим свойствам напоминают алканы и алкены. Температуры кипения алкинов выше, чем алкенов с тем же числом углеродных атомов.

Ацетилен — бесцветный газ, легче воздуха, малорастворим в воде; чистый ацетилен не имеет запаха. Горит коптящим пламенем вследствие высокого содержания углерода (93 %). Смесь ацетилена и кислорода взрывоопасна. Интересно отметить, что ацетилен обладает лучшей растворимостью в воде, чем этан, этилен, углекислый газ. Ацетилен хорошо растворяется в ацетоне:

в 1 объеме ацетона может раствориться 300 объемов ацетона при давлении 12 атм. Раствор ацетилен в ацетоне стабилен, и его можно транспортировать в стальных баллонах под давлением.

Химические свойства алкинов

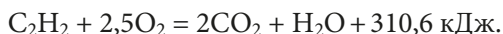
ПРОГНОЗ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ АЛКИНОВ

На основании электронной структуры ацетилена можно сделать прогноз относительно характерных для этого класса соединений свойств. Алкинам присущи реакции: окисления; присоединения по кратным связям (гидрирование, галогенирование, гидрогалогенирование, гидратация, димеризация, тримеризация); замещения водорода на металл, если алкин терминальный.

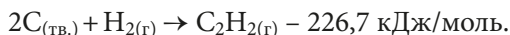
ГОРЕНИЕ И ОКИСЛЕНИЕ АЛКИНОВ

1. Горение алкинов

Ацетилен сгорает светящимся коптящим пламенем:



Высокая эндотермичность реакции образования ацетилена из элементов делает его одним из самых богатых энергией углеводородов:



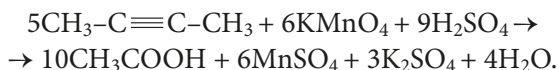
Реакция образования этилена из элементов значительно менее эндотермична: $\Delta H^\circ_{298} = 52 \text{ кДж/моль.}$

2. Окисление ацетилена раствором перманганата калия

Ацетилен окисляется водным раствором перманганата калия при пониженной температуре с образованием щавелевой кислоты (а точнее, ее соли — оксалата):



Использование в качестве окислителя раствора KMnO_4 в серной кислоте при нагревании приводит к расщеплению тройной связи и образованию карбоновых кислот, в молекулах которых число атомов углерода соответствует числу углеродных атомов в «осколках» после разрыва тройной связи:

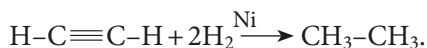


РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ

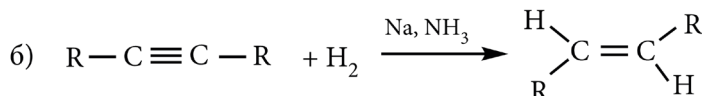
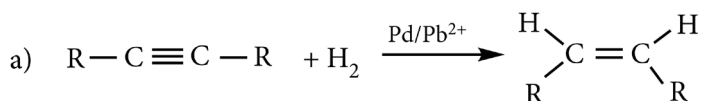
Наличие π -связей в молекулах алкинов обеспечивает возможность проведения различных реакций присоединения. Все реакции присоединения по тройной связи идут с выделением большого количества тепла. Алкины легко вступают в реакции электрофильного присоединения, однако по реакционной способности несколько уступают алкенам. Рассмотрим важнейшие из них.

1. Гидрирование

Присоединение водорода к ацетилену осуществляется в присутствии катализаторов:

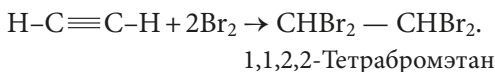


Если в реакциях гидрирования ацетилена и его производных использовать менее активный катализатор, например палладий, *отравленный* свинцом или хинолином (так называемый *катализатор Линдлара* (H. Lindlar)), то можно превратить тройную связь в двойную *цис*-дизамещенную. Если же использовать натрий, растворенный в аммиаке, то образуется *транс*-дизамещенный алкен. Схема таких реакций представлена ниже:

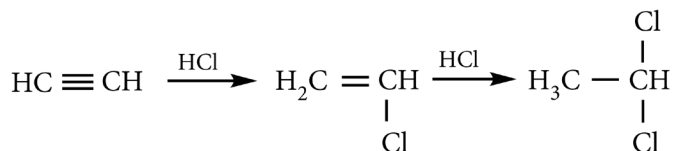


2. Галогенирование

Ацетилен, подобно этилену, взаимодействует с бромом и бромной водой с образованием соответствующего тетрабромпроизводного:



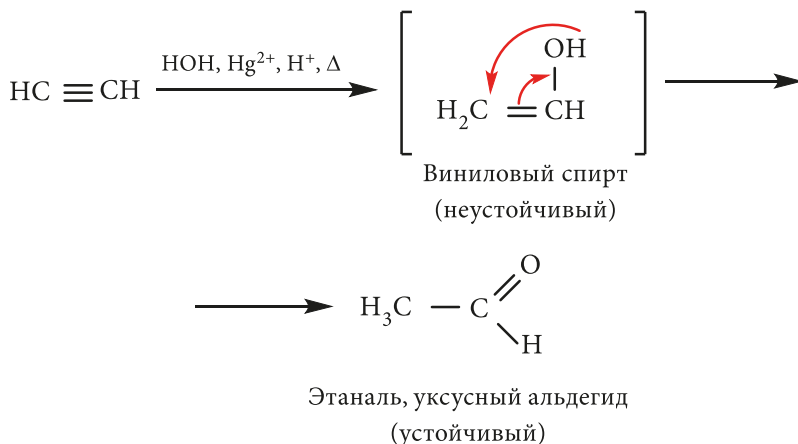
3. Гидрогалогенирование



Вторая стадия идет по правилу Марковникова, т. е. атом водорода присоединяется к наиболее гидрогенизированному углеродному атому с образованием 1,1-дихлорэтана.

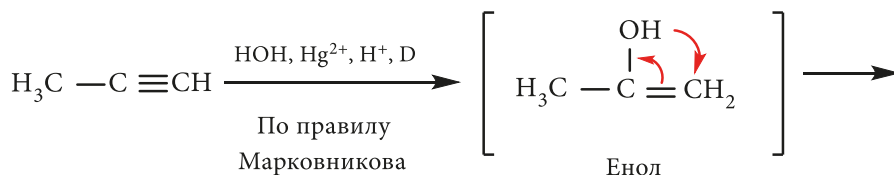
4. Реакция гидратации ацетилен и его гомологов (реакция Кучерова)

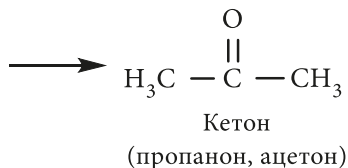
Реакция гидратации ацетилен — присоединение воды — была открыта в 1881 году русским ученым М. Г. Кучеровым. Реакция идет в присутствии солей ртути(II) в серной кислоте при нагревании. Вместо ожидаемого непредельного спирта Кучеров выделил легкокипящую жидкость с характерным запахом — уксусный альдегид:



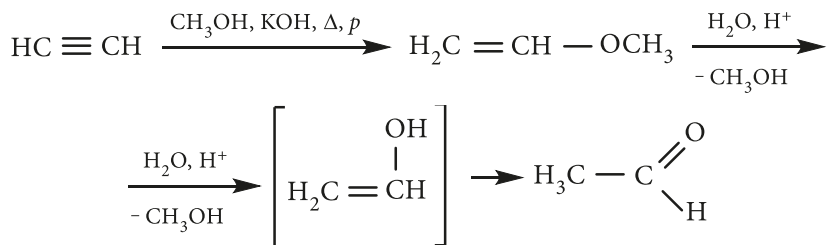
Образующийся на промежуточном этапе *виниловый спирт* неустойчив (в органической химии структуры нестабильных соединений заключают в квадратные скобки) и перегруппировывается в термодинамически более стабильную изомерную структуру — уксусный альдегид. Эта перегруппировка получила название *перегруппировки Эльтекова — Эрленмейера* (Emil Erlenmeyer).

Гомологи ацетилена в этих условиях образуют кетоны, поскольку присоединение воды по тройной связи происходит в соответствии с правилом Марковникова и группа –ОН оказывается не у концевой, а у центрального углеродного атома. Дальнейшая перегруппировка нестабильной структуры в более устойчивую приводит к образованию соответствующего кетона:



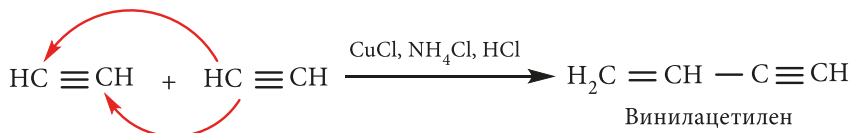


Недостатком такого метода синтеза уксусного альдегида является использование токсичных солей ртути. От этого катализатора можно отказаться, если в реакции с ацетиленом вместо воды использовать метиловый спирт. Реакция идет при температуре 140–160 °С в присутствии 5–10%-ного раствора КОН под давлением 15 атм. При гидролизе получающегося метилвинилового эфира в присутствии минеральной кислоты образуются метиловый и виниловый спирты. Последний легко изомеризуется в уксусный альдегид:



5. Димеризация ацетилена

В молекуле алкина атом водорода, соединенный с углеродным атомом в *sp*-гибридном состоянии, является достаточно подвижным (кислым) и участвует в реакции присоединения по тройной связи другой молекулы ацетилена:



Образующийся винилацетилен является важным сырьем для получения хлоропренового каучука.

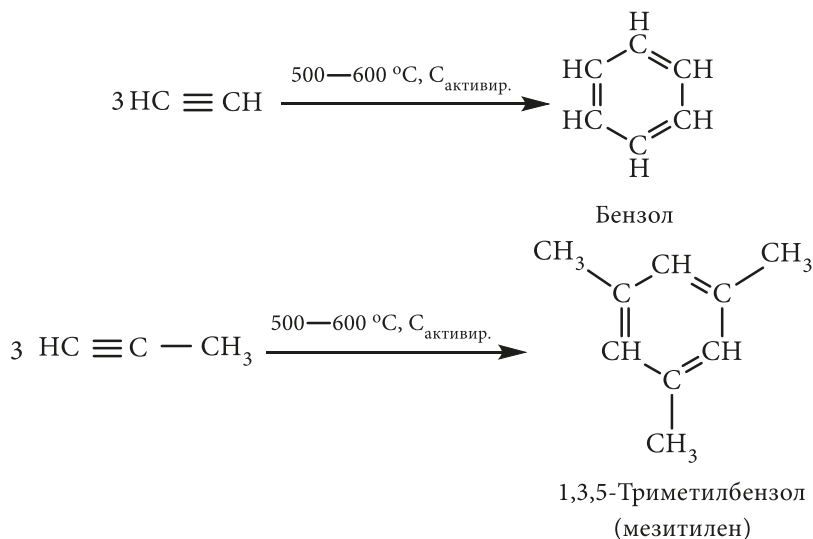
6. Тримеризация ацетилена (реакция Бертло — Зелинского)

В 1860 году французский химик М. Бертло, нагревая ацетилен до 500–600 °С, синтезировал с выходом 28 % продукт его тримеризации — бензол. Наряду с бензолом образовывались и другие органические соединения: толуол, нафталин и т.д. Использование в этой реакции активированного угля в качестве катализатора позволило Н. Д. Зелинскому увеличить выход бензола до 70 %.



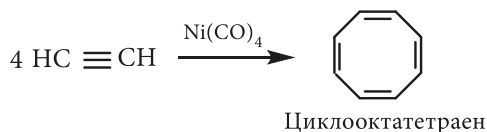
Николай Дмитриевич Зелинский (1861–1953)

Русский и советский химик-органик, академик, профессор Московского университета. Научные исследования Н. Д. Зелинского относятся к химии алициклических соединений, химии гетероциклов, органическому катализу, химии белка и аминокислот. Н. Д. Зелинский является одним из основоположников учения об органическом катализе. Он создал крупную школу химиков-органиков, в которую вошли А. Н. Несмеянов, Л. А. Чугаев, Б. А. Казанский, А. Ф. Платэ и др.



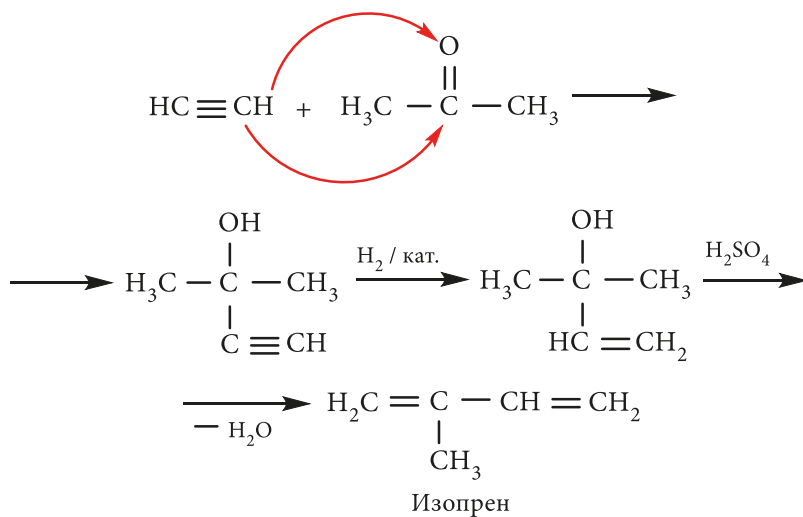
7. Тетрамеризация ацетилена (синтез Реппе (Walter Julius Reppe))

Продуктом этой реакции с выходом 80 % является циклооктатетраен, на основе которого получают циклооктан — ценное сырье при производстве волокон и пластмасс:



ПРИСОЕДИНЕНИЕ АЦЕТИЛЕНА К АКТИВИРОВАННОЙ ДВОЙНОЙ СВЯЗИ

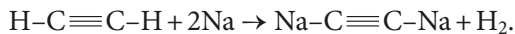
Алкины, являясь непредельными соединениями, могут не только присоединять по тройной связи, но и вступать в реакции присоединения по поляризованной двойной связи, например по карбонильной группе. Это открывает путь к синтезу ацетиленовых спиртов. При взаимодействии ацетилена с ацетоном образуется ацетиленовый спирт, который можно далее превратить в изопрен — важнейшее сырье для синтеза каучука:



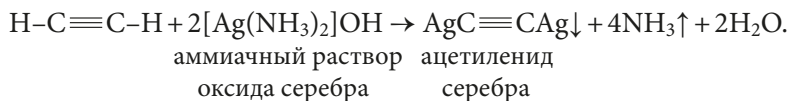
РЕАКЦИИ ЗАМЕЩЕНИЯ.

КИСЛОТНЫЕ СВОЙСТВА ТЕРМИНАЛЬНЫХ АЛКИНОВ

При взаимодействии ацетилена с аммиачными растворами оксида серебра или хлоридом меди(I) выпадают осадки нерастворимых ацетиленидов. При пропускании ацетилена над нагретым до 150 °С металлическим натрием образуется ацетиленид натрия и выделяется водород:

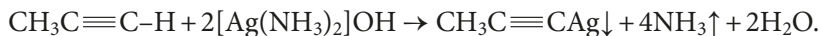


При взаимодействии ацетилена с аммиачным раствором оксида серебра образуется осадок ацетиленида серебра Ag_2C_2 :

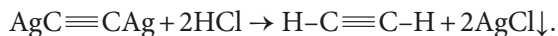


Ацетилениды обладают характерными свойствами солей, в сухом виде взрываются, и поэтому с ними работают только в растворах.

Образование ацетиленидов характерно для любых терминальных алкинов:



Ацетилениды легко разлагаются соляной кислотой:



ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Напишите уравнения реакций пропина с избытком следующих реагентов: водорода, бромоводорода, хлора, воды, кислорода, аммиачного раствора оксида серебра. Укажите, в каких условиях проходят эти реакции.
2. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно охарактеризовать химические свойства пропина.
3. Запишите уравнение реакции Кучерова для следующих алкинов: бутин-1, бутин-2, пентин-1.
4. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить цепочку превращений веществ и укажите условия, при которых возможны эти превращения:
а) $\text{CaC}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_{10}$;
б) $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{CH} \rightarrow \text{X} \rightarrow \text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$;
в) метан \rightarrow ацетилен \rightarrow этилен \rightarrow хлорэтан \rightarrow этилен.
Укажите условия реакций.
5. Какой из алкинов будет реагировать с аммиачным раствором оксида серебра: бутин-2, пропин, пентин-3, ацетилен? Напишите уравнения соответствующих реакций.
6. Напишите структурные формулы двух изомерных ацетиленовых углеводородов состава C_6H_{10} , из которых один при окислении перманганатом калия дает одну кислоту, а другой — две, причем одна из них — масляная кислота. Напишите уравнения химических реакций.
7. Какую массу уксусного альдегида можно получить из 224 л ацетилена (н.у.), если выход продукта реакции составил 75 %?
8. Ацетилен объемом 1,12 л (н.у.) пропустили над раскаленным активированным углем. Образовавшийся бензол сожгли в кислороде. При поглощении полученной смеси газов известковой водой получено 6,6 г осадка. Определите массовую долю выхода бензола.

§ 18. ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ АЛКИНОВ

Получение ацетилена

1. Пиролиз метана

В 1868 году М. Бертло, пропуская через метан электрический разряд, обнаружил в смеси образующихся газов ацетилен. В данную реакцию вступает не только метан, но и его ближайшие гомологи (этан, пропан), а также бензиновая и керосиновая фракции нефти. Модификацией метанового способа получения ацетилена является *термоокислительный пиролиз* природного газа. При недостатке кислорода образуется еще один побочный продукт реакции — оксид углерода(II):

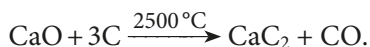


2. Карбидный способ

При гидролизе карбида кальция образуется ацетилен:



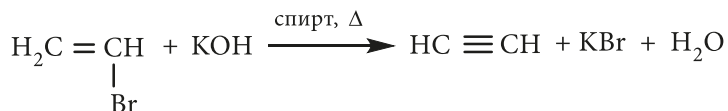
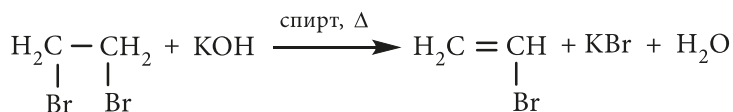
Карбид кальция получают в электропечах сплавлением кокса с известью:



Благодаря доступности сырья карбидный метод получения ацетилена по-прежнему востребован.

3. Дегидрогалогенирование дигалогеноалканов

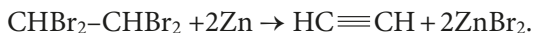
Дегидрогалогенирование 1,2-дигалогенопроизводных алканов под действием спиртового раствора щелочи идет в две стадии (вторая — при более высокой температуре):



Отщепление второй молекулы галогеноводорода в большинстве случаев требует более сильного основания, чем гидроксид калия (например, раствор металлического натрия в жидком аммиаке).

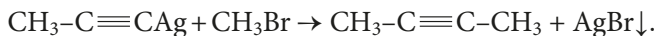
4. Дегалогенирование тетрабромпроизводных алканов

Взаимодействие 1,1,2,2-тетрабромэтана с металлическим цинком при нагревании приводит к образованию ацетилена:



5. Взаимодействие ацетиленидов с алкилгалогенидами

Еще одним способом получения алкинов является их синтез из ацетиленидов:



Применение алкинов.

Синтезы на основе ацетилена

Ацетилен — сырье для синтеза многих органических соединений. Важно и то обстоятельство, что при получении самого ацетилена расходуется доступное сырье: каменный уголь, нефть и природный газ. На основе ацетилена получают огромное количество ценных органических веществ: бензол, уксусный альдегид, ацетилениды, винилхлорид, винилацетилен, виниловые эфиры, изопрен, ацетиленовые спирты, акрилонитрил. Полученные соединения могут служить сырьем при синтезе других материалов. Так, продукт присоединения уксусной кислоты к ацетилену — винилацетат — основа для синтеза поливинилацетата, который, в свою очередь, используется для производства клеевых вододисперсионных красок, легко прилипающих к пористым поверхностям. Продукт димеризации ацетилена — винилацетилен — сырье для синтеза хлоропренового каучука. При взаимодействии спиртов с ацетиленом получают виниловые эфиры. Поливинилбутиловый эфир, известный как бальзам Шостаковского, или *винилин*, — лекарственный препарат, применяемый при лечении ожогов, обморожений, трофических язв.

ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Напишите уравнения не менее трех реакций, с помощью которых можно получить ацетилен.
2. Почему при гидрогалогенировании алкинов вторая стадия идет в гораздо более жестких условиях?
3. Предложите различные способы получения бутина-1 из органических соединений.
4. Предложите метод синтеза бутина-2 с использованием карбида алюминия в качестве исходного соединения.

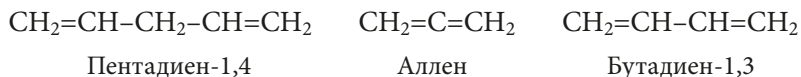
- Какие из указанных алкилгалогенидов пригодны для получения алкинов: 2,2-дибромпентан; 1,3-дихлорбутан; 1,1-дибром-3-метилбутан; 2,3-дибром-3-метилпентан; 3,4-дихлоргексан? Напишите уравнения соответствующих реакций. Назовите полученные алкины.
- Из 40 г технического карбида кальция был получен ацетилен, который при нормальных условиях занимал объем 11,2 л. Рассчитать массовую долю примесей в образце карбида кальция.
- Какую массу природного известняка, содержащего 92 % карбоната кальция, необходимо взять для получения 1 кг карбида кальция?

§ 19. КЛАССИФИКАЦИЯ, НОМЕНКЛАТУРА И ИЗОМЕРИЯ АЛКАДИЕНОВ. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ АЛКАДИЕНОВ

Общие сведения об алкадиенах. Их классификация

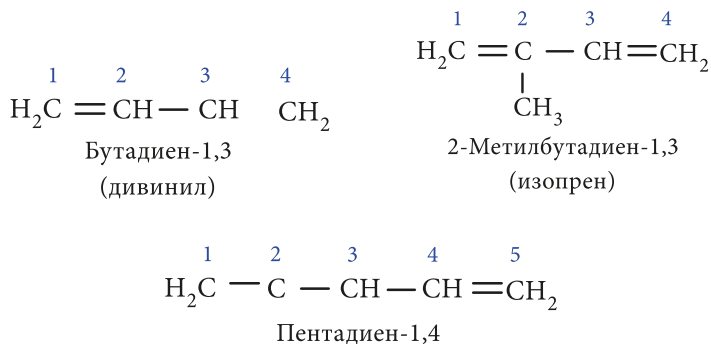
Алкадиены (диеновые углеводороды) — углеводороды, в молекулах которых имеются две двойные связи. Общая молекулярная формула алкадиенов: C_nH_{2n-2} .

По взаимному расположению двойных связей диеновые углеводороды подразделяются: на углеводороды с *изолированными* двойными связями (двойные углерод-углеродные связи разделены между собой одной или большим числом простых связей C—C); углеводороды с *кумулярованными* (от лат. *simulatio* — скопление) *двойными связями* (двойные связи располагаются при одном углеродном атоме); углеводороды с *сопряженными двойными связями*. В молекулах этих диеновых углеводородов связи C=C разделены одной σ -связью C—C.



Углеводороды с кумулированными двойными связями отличаются от других диеновых углеводородов меньшей стабильностью. В щелочной среде они изомеризуются в соответствующие алкины. Для диеновых углеводородов с изолированными двойными связями характерны все типичные свойства алкенов, а вот сопряженные углеводороды имеют свою специфику, обусловленную π, π -сопряжением. В зависимости от соотношения *субстрат* — *реагент* возможны реакции присоединения с разрывом одной или обеих кратных связей.

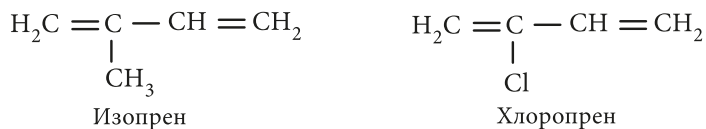
Наличие двойной связи обозначается, как и в случае алкенов, суффиксом «-ен»; поскольку двойных связей две, добавляется приставка «ди-», т.е. *диен*; при этом номера углеродных атомов, указывающие на местоположение двойных связей, выбираются наименьшими:



Для диеновых углеводородов характерны следующие виды изомерии: изомерия углеродного скелета; изомерия взаимного расположения двойных связей; межклассовая изомерия (диены изомерны алкинам и циклоалкенам); геометрическая (*цис-транс*) изомерия.

Получение алкадиенов

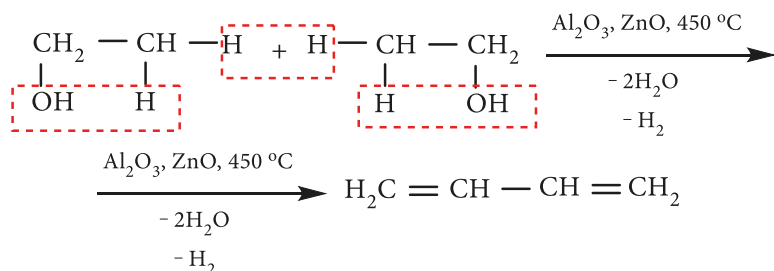
Важнейшими из диеновых углеводородов являются бутадиен-1,3, 2-метилбутадиен-1,3 (изопрен) и 2-хлорбутадиен-1,3 (хлоропрен).



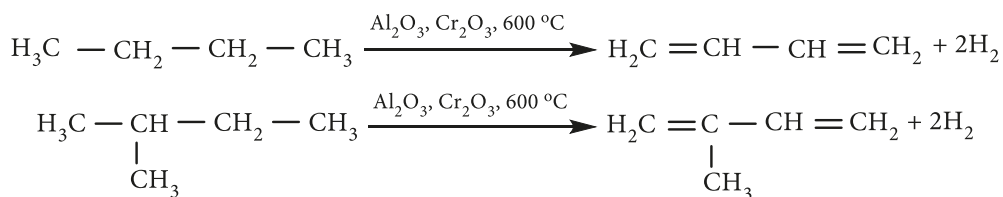
Методы их получения мы и рассмотрим.

Изопрен впервые получен английским химиком К. Уильямсом (Charles H. Greville Williams) в 1860 году при нагревании образца натурального каучука без доступа воздуха. Химический анализ показал, что молекулы природного каучука состоят из двух элементов — углерода и водорода. Определив эмпирическую формулу нового вещества (C_5H_8), ученый предположил, что природный каучук является полимером изопрена. В 1926 году в Советском Союзе был объявлен конкурс на лучший способ получения синтетического каучука. Первую премию получил профессор Военно-медицинской академии С. В. Лебедев. Для синтеза каучука необходимо было предложить метод получения его

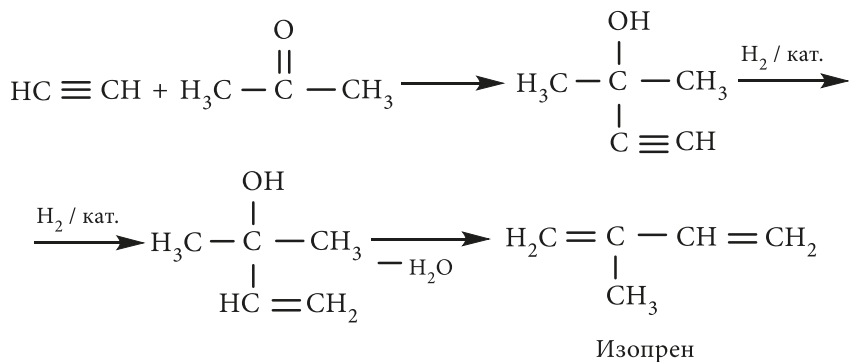
мономера — *бутадиена-1,3*. В качестве сырья использовали этиловый спирт, который на специально подобранном катализаторе претерпевал внутримолекулярную дегидратацию и межмолекулярное дегидрирование:



Другой способ, предложенный химиком-технологом Б.В.Бызовым, был основан на каталитическом дегидрировании алканов (*n*-бутана для синтеза бутадиена-1,3 и 2-метилбутана для синтеза 2-метилбутадиена-1,3):



Изопрен можно получить и при взаимодействии ацетилена с ацетоном по следующей схеме:

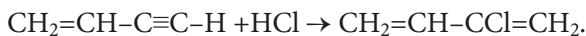


Молекула ацетилена, имея кислый водородный атом, легко присоединяется по полярным двойным связям других молекул (в данном случае присоединение идет по полярной карбонильной группе C=O молекулы ацетона). На первой стадии образуется ацетиленовый спирт, осторожное гидрирование и дегидратация которого приводят к изопрену.

Для синтеза *хлоропрена* может быть использован винилацетилен $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$, сопряженная система которого формируется при димеризации ацетилена в присутствии солей меди(I):



Присоединение к винилацетилену хлороводорода и приведет к образованию хлоропрена:



ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Напишите структурные формулы всех изомерных диенов состава C_5H_8 и назовите их по номенклатуре IUPAC. Какие типы изомерии характерны для диеновых углеводородов?
2. Какие из диеновых углеводородов имеют *цис-транс*-изомеры: бутадиен-1,3; 2-метилбутадиен-1,3; пентадиен-1,3; пентадиен-1,2; пентадиен-1,4?
3. Правильно ли даны названия следующих углеводородов: 1,2-диметилбутадиен-1,3; 2,3-диметилпентадиен-1,5; пропadiен-1,3? Напишите структурные формулы диенов и исправьте ошибочные названия.
4. Заполните следующую таблицу.

Класс углеводородов	Общая молекулярная формула	Углеводород с минимальным числом углеродных атомов	Межклассовая изомерия
Алканы			
Циклоалканы			
Алкены			
Алкины			
Алкадиены			

5. Известно, что алкены вступают в реакции электрофильного присоединения легче, чем алкины. Объясните, почему присоединение хлороводорода к винилацетилену происходит по тройной, а не по двойной связи.
6. Предложите метод синтеза бутадиена-1,3 с использованием в качестве исходного соединения оксида кальция и любых неорганических реагентов.
7. При пропускании 11,2 л (н. у.) газообразного 2-метилбутана через слой нагретого катализатора образовалось 27,2 г изопрена. Рассчитайте массовую долю выхода продукта.
8. Какой объем этилового спирта, массовая доля воды в котором составляет 4 % ($\rho = 0,80 \text{ г/см}^3$), потребуется для получения 112 г бутадиена-1,3 по методу Лебедева, если массовая доля выхода продукта реакции составляет 90 %?

§ 20. СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ДИВИНИЛА

Все атомы углерода в молекуле дивинила (бутадиена-1,3) лежат в одной плоскости и находятся в sp^2 -гибридном состоянии. Таким образом, каждый из четырех углеродных атомов имеет три sp^2 -гибридные орбитали и одну негибридизованную p -орбиталь. Оси sp^2 -орбиталей лежат в одной плоскости под углом 120° , ось p -орбитали перпендикулярна этой плоскости. За счет перекрывания sp^2 -орбиталей атомы углерода образуют ковалентные σ -связи с соседними углеродными атомами и с атомами водорода. За счет перекрывания p -орбиталей, не занятых в гибридизации, образуются π -связи между атомами углерода 1 и 2; 3 и 4. Как видно из рис. 3.9, перекрываются не только орбитали атомов углерода 1 и 2 и 3 и 4, но и 2 и 3! Все четыре перекрывающиеся p -орбитали образуют единую π -электронную систему.

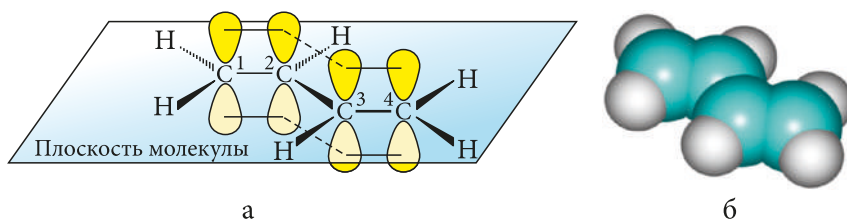
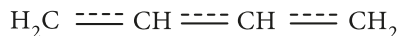


Рис. 3.9. Схема образования связей в молекуле дивинила (а) и масштабная модель этой молекулы (б)

В сопряженной системе π -электроны *делокализованы* по всем углеродным атомам. Дополнительное перекрывание p -орбиталей углеродных атомов С2 и С3 приводит к изменению длин углеродных связей: длина обеих связей $C=C$ в бутадиене-1,3 равна 0,138 нм (длиннее, чем в алкенах), а длина связи $C-C$ — 0,148 нм (короче, чем в алканах). Такая тенденция к выравниванию длин связей — следствие электронной структуры бутадиена-1,3.

Сопряжение связей часто изображают пунктиром:



Специфика электронной структуры бутадиена-1,3 отразилась не только на его физических свойствах, но и на химических. Главные реакции для сопряженных диенов — реакции 1,4-присоединения. Их мы и разберем в первую очередь.

Физические свойства алкадиенов

Пропадиен (аллен) $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$ — газ с температурой кипения $-34,3^\circ\text{C}$.

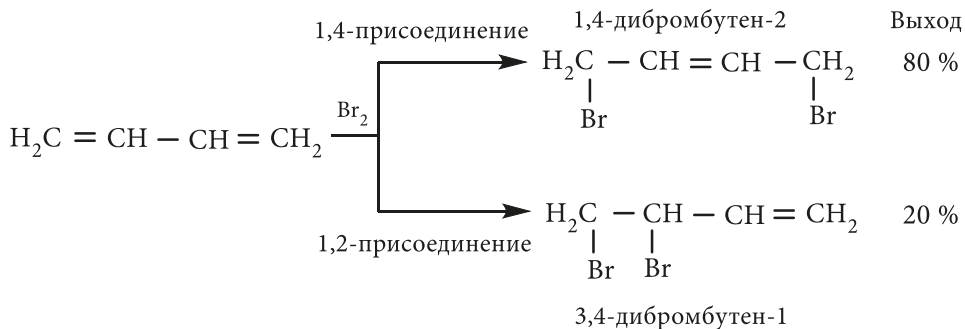
Бутадиен-1,3 (дивинил) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ — бесцветный газ с резким запахом и температурой кипения $-4,5^\circ\text{C}$.

2-метилбутадиен-1,3 (изопрен) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$ — бесцветная легкокипящая (температура кипения 34°C) жидкость. Как и для других гомологических рядов, температуры кипения диеновых углеводородов растут с увеличением числа углеродных атомов.

Химические свойства алкадиенов

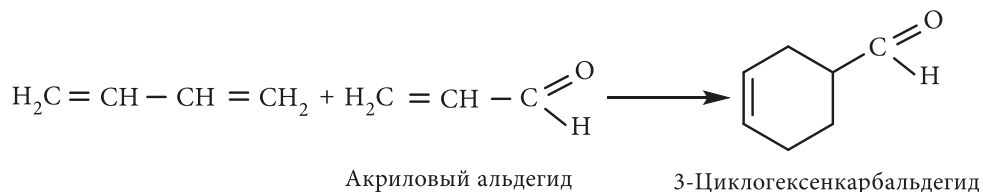
Логично предположить, что реакции, характерные для алкенов, будут характерны и для диеновых углеводородов. Основная особенность сопряженной системы заключается в том, что она реагирует как единое целое.

Например, результатом присоединения галогенов или галогеноводородов к бутадиену-1,3, наряду с продуктом 1,2-присоединения (по одной $\text{C}=\text{C}$ связи), является продукт 1,4-присоединения (по концам сопряженной системы) с образованием новой двойной связи между центральными атомами углерода. Последний продукт — основной. Его выход составляет 80%:



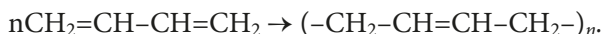
Как и в случае других реакций электрофильного присоединения, реакция начинается с присоединения электрофильной частицы H^+ к концевому атому углерода (т. е. по правилу Марковникова).

В 1928 году два выдающихся немецких химика-органика, Отто Пауль Дильс (Otto Paul Herrmann Diels) и Курт Альдер (Kurt Alder), открыли одну из важнейших реакций органической химии. Диеновые углеводороды способны вступать в реакцию 1,4-присоединения, образуя шестичленный цикл с непредельными соединениями, кратная связь в которых активирована электроноакцепторной группой:



Такие реакции получили название *диенового синтеза*, или *реакции Дильса — Альдера*. Многие из продуктов диенового синтеза обладают высокой биологической активностью и используются в качестве фармацевтических препаратов, средств защиты растений. За открытие реакции диенового синтеза в 1950 году Дильс и Альдер были удостоены Нобелевской премии.

Важнейшим свойством диенов является их способность к реакциям полимеризации, в результате которой получают синтетические каучуки. Например, при полимеризации бутадиена-1,3, которая протекает как 1,4-присоединение при использовании катализатора, образуется *бутадиеновый каучук*:



ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Напишите структурные формулы всех диеновых углеводородов, образующих при гидрировании 2-метилпентан, и назовите их. Укажите, к какому типу диеновых углеводородов относится каждый изомер.
2. Как электронная структура бутадиена-1,3 сказалась на особенностях строения его молекулы и химических свойствах?
3. При сухой перегонке натурального каучука получили жидкость состава C_5H_8 с температурой кипения $34,3^\circ\text{C}$. Как доказать, что это изопрен?
4. Известно, что алкины вступают в реакции электрофильного присоединения менее охотно, чем алкены. Почему при взаимодействии хлороводорода с винилацетиленом присоединение HCl происходит по тройной связи?
5. Напишите реакции окисления бутадиена-1,3: а) водным раствором перманганата калия при пониженной температуре; б) сернокислым раствором перманганата калия при нагревании; в) озоном с последующим разложением озонида водой в присутствии цинка.
6. Какой объем хлора (н.у.) потребуется для получения тетрахлорида $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{Cl}_4$ из 21,6 г диенового углеводорода $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$, если известно, что на образование дибромидов из 16,2 г этого углеводорода израсходовано 48 г брома?
7. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие цепочки превращений:
 - а) карбид кальция \rightarrow дивинил \rightarrow 1,4-дибромбутан \rightarrow циклобутан;
 - б) карбид алюминия \rightarrow хлоропрен.

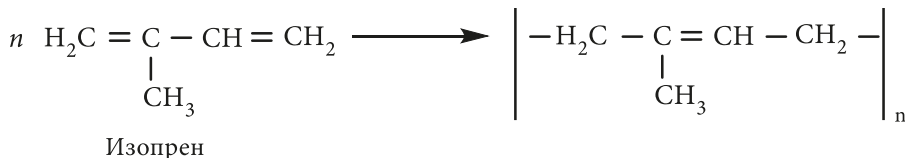
§ 21. КАУЧУК. РЕЗИНА

Все полимеры по своим свойствам можно условно разделить на эластомеры, пластмассы и волокна.

Эластомеры — материалы, способные изменять свою форму при приложении силы и восстанавливать ее после снятия нагрузки. Типичными эластомерами являются каучуки и резина.

Природный и синтетический каучуки

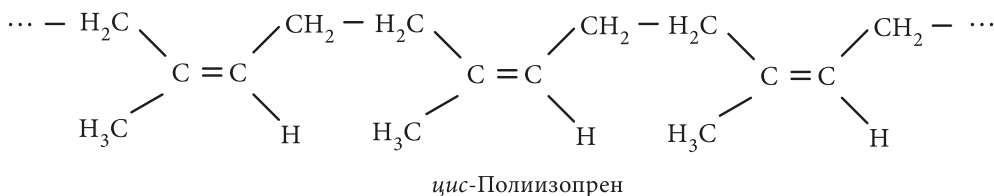
Состав природного каучука стал известен уже во второй половине XIX века. Из продуктов термического разложения природного каучука был выделен его мономер изопрен (жидкость с температурой кипения 340 °С), который образовался при его деполимеризации. Полимеризация этого диенового углеводорода при нагревании привела к образованию каучукоподобного вещества:



Как видно из приведенного уравнения реакции, в молекуле мономера (изопрене) и полимере (полиизопрене — каучуке) содержатся двойные связи, т.е. эти соединения являются непредельными, что легко обнаруживается качественной реакцией — взаимодействием с бромной водой. Вязкий раствор каучука в органическом растворителе обесцвечивает бромную воду.

К началу XX века были разработаны методы полимеризации сопряженных диенов для получения *синтетических каучуков* общего и специального назначения. Первый синтетический каучук — синтетический бутадиеновый каучук (СКБ) — был получен в Советском Союзе по методу С. В. Лебедева. Он уступал по своим механическим характеристикам натуральному каучуку, не мог быть использован в условиях высоких и низких температур.

Причину этого удалось понять позднее. Было установлено, что природный полиизопреновый каучук имел *цис*-расположение метиленовых групп при двойной связи, т.е. это каучук со строго *стереорегулярной структурой*:



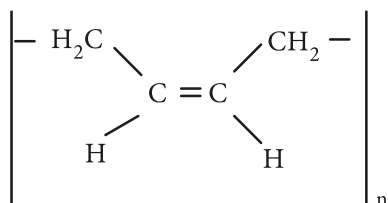


Сергей Васильевич Лебедев (1874–1934)

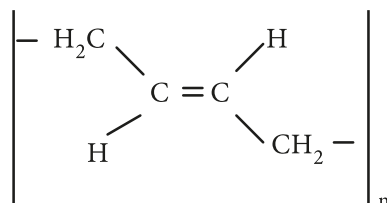
Советский химик, академик АН СССР. Окончил Петербургский университет (1900). В 1925 году в Ленинградском университете организовал лабораторию нефти, позднее преобразованную в лабораторию синтетического каучука. В 1910 году С. В. Лебедев впервые получил образец синтетического бутадиенового каучука. Разработал (1926–1928) одностадийный промышленный способ получения дивинила из этилового спирта путем каталитической реакции дегидрогенизации и дегидратации на цинкалюминиевом катализаторе. В 1928 году полимеризацией бутадиена-1,3 под действием металлического натрия получил синтетический каучук.

Использование катализатора Циглера — Натта (Giulio Natta) при полимеризации бутадиена-1,3 и изопрена позволило получить синтетический каучук с *цис*-стереорегулярной структурой. По износоустойчивости и эластичности этот полимер превзошел натуральный.

В получаемых ранее образцах синтетического каучука элементарные звенья с *цис*- и *транс*-конфигурацией хаотически чередовались:

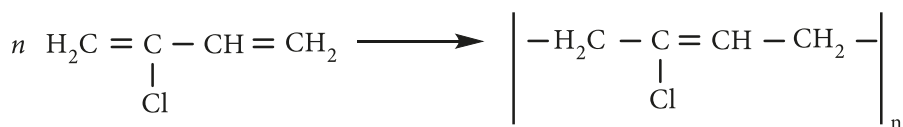


цис-Полибутадиен



транс-Полибутадиен

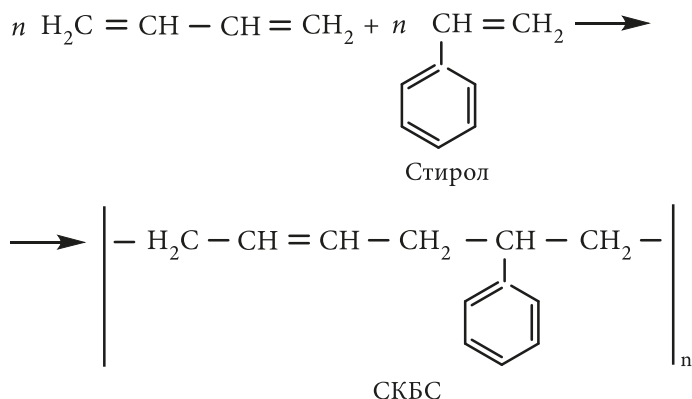
При этом общим недостатком углеводородных каучуков являлась их низкая термическая устойчивость, набухание и разрушение в нефтепродуктах (бензин, масла). Этих недостатков лишен *хлоропреновый каучук*, получаемый полимеризацией 2-хлорбутадиена-1,3 (*хлоропрена*):



Хлоропрен

Хлоропреновый каучук используется для изготовления бензо- и маслостойкой резины, трубопроводов для перекачки нефтепродуктов и относится к каучукам специального назначения.

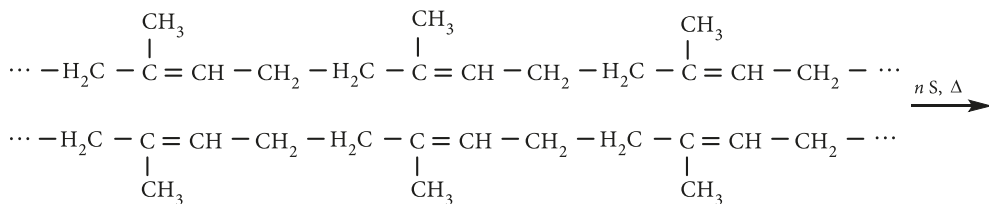
Некоторые синтетические каучуки представляют собой сополимеры, т. е. такие полимеры, где в качестве мономеров выступают различные соединения с кратными связями. Примером может служить бутадиен-стирольный каучук (СКБС), получаемый *сополимеризацией* бутадиена-1,3 с винилбензолом (*стиролом*):

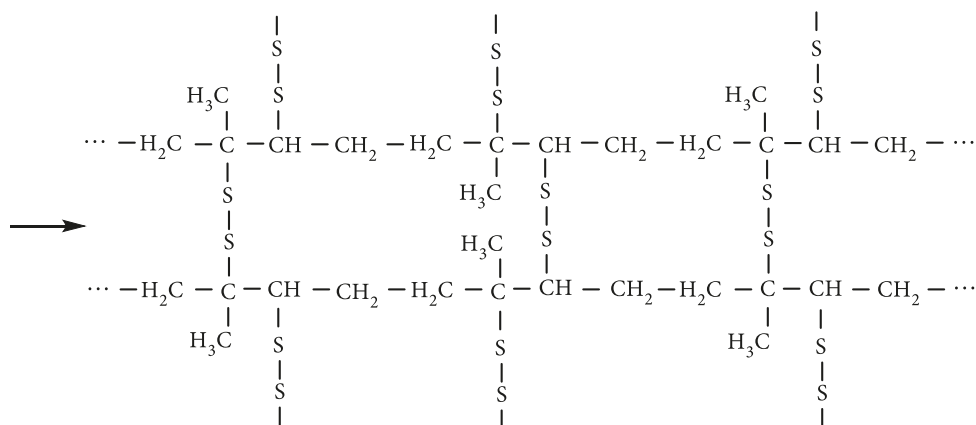


Благодаря уникальной газонепроницаемости бутадиен-стирольный каучук используют для изготовления автомобильных камер, а также транспортных лент.

Резина

Однако без специальной обработки изделия из каучука не обладали достаточной прочностью, в жаркую погоду, размягчаясь, становились липкими, а на морозе — хрупкими. При нагревании каучука с серой (*вулканизация*) отдельные полимерные цепи сшиваются между собой за счет образования связей $-\text{S}-\text{S}-$ (дисульфидных мостиков). Продукт частичной вулканизации каучука называется *резиной*. Такой полимер имеет разветвленную пространственную структуру и менее эластичен, чем каучук, но обладает значительно большей прочностью:





При увеличении количества серы продукт вулканизации приобретает сетчатую структуру и полностью теряет эластичность. Он называется *эбонитом*. Эбонит — хороший диэлектрик, из него изготавливают детали электрической аппаратуры.

ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. В чем причина недостаточной механической прочности первых образцов синтетического каучука?
2. Какая реакция лежит в основе вулканизации каучука? Как различаются по свойствам каучук и резина?
3. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно синтезировать:
 - а) из метана — синтетический бутадиеновый каучук (СКБ);
 - б) из карбида кальция — синтетический хлоропреновый каучук;
 - в) из ацетилена — синтетический изопреновый каучук.
4. Используя возможности Интернета и дополнительную литературу, заполните следующую таблицу.

Вид каучука	Формула	Метод получения полимера	Области применения
Хлоропреновый			
Бутадиен-стирольный			
Бутадиен-нитрильный			

ГЛАВА 4

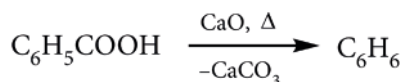
Ароматические углеводороды

§ 22. БЕНЗОЛ: ИСТОРИЯ ОТКРЫТИЯ И УСТАНОВЛЕНИЯ ЕГО СТРУКТУРЫ. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЕНЗОЛА

История открытия бензола

В начале XIX века на улицах больших городов — Лондона, Петербурга, Берлина — появилось газовое освещение. Из конденсата светильного газа М. Фарадей (Michael Faraday) в 1825 году выделил 3 г неизвестной ранее жидкости. Он подробно описал физические свойства нового соединения, установил химический состав (C_6H_6) и даже дал «новорожденному» имя *карбюрированный водород*. Об этом имени скоро забыли, но дата рождения бензола значится вполне определено: 18 июня 1825 года.

Восемь лет спустя немецкий химик Э. Митчерлих (Eilhard Mitscherlich; 1794–1863) получает это же соединение при нагревании бензойной кислоты с известью и называет его *бензином*:



В 1837 году французский химик-органик Огюст Лоран (1807–1853) предлагает назвать это вещество *фенолом* (от греч. *phaino* — освещать и лат. *ol[eum]* — масло). Название это не прижилось. Фенолом стали называть со-

Майкл Фарадей (1791–1867)

Английский физик и химик, член Лондонского королевского общества. Родился в Лондоне. Ученик знаменитого химика Г. Дэви (Humphry Davy); профессор Королевского института в Лондоне. Впервые получил в жидком состоянии хлор, сероводород, диоксиды углерода и азота, аммиак. Получил в жидком виде арсин, фосфин, бромоводород и иодоводород, этилен. Открыл бензол, выделив его из светильного газа, изучил физические и некоторые химические свойства этого соединения; первым установил состав натурального каучука; открыл законы электролиза; ввел понятия «диэлектрическая проницаемость», «электрод», «ион», «катион», «анион», «катод», «анод», «электролит», «электролиз».

всем другое соединение, а вот радикал *фенил* C_6H_5 своим именем напоминает о первоисточнике получения бензола — светильном газе. Современное название *бензол* предложил Либих. Имеющий арабское происхождение корень «бенз-» означает «ладан».

Физические свойства бензола

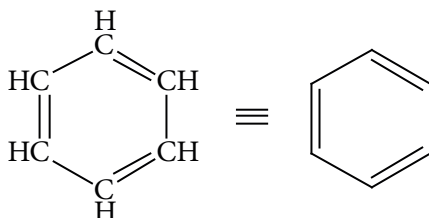
Бензол — жидкость, огнеопасная и токсичная, с характерным запахом. Неаккуратная и длительная работа с бензолом приводит к лейкемии. Температура плавления бензола $+5,5^\circ C$. Много это или мало? Много, если учесть, что его ближайший гомолог толуол $C_6H_5CH_3$ плавится примерно на $100^\circ C$ ниже. Причины этого были выяснены позднее. Аномально высокая температура плавления бензола связана с высокой симметрией его молекулы. Симметричные молекулы компактнее упакованы в кристаллической решетке и имеют более высокие температуры плавления. Кипит бензол при $80^\circ C$, а толуол, что естественно для вещества с большей молекулярной массой, — при более высокой температуре ($111^\circ C$).

Бензол легче воды (его плотность составляет $0,86\text{ г/мл}$) и в воде не растворяется, но прекрасно смешивается с неполярными растворителями. Содержание углерода в молекуле бензола достаточно высоко — 92% (такое же, как у ацетилен), поэтому горит он коптящим пламенем.

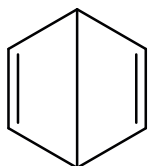
Бензол — простейший представитель *ароматических углеводородов*, или *аренов*.

Структурные формулы бензола

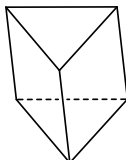
Установление структурной формулы бензола затянулось на десятилетия. Многие в химическом поведении бензола объяснить было трудно. Ненасыщенный по составу (C_nH_{2n-6}), бензол не обесцвечивал бромную воду и раствор перманганата калия. При этом в отличие от непредельных углеводородов бензол достаточно легко вступал в реакции замещения, а не присоединения. В 1865 году немецкий химик Август Кекуле предложил структурную формулу бензола, представляющую собой шестичленный углеродный цикл с чередующимися двойными и простыми связями:



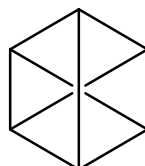
В этот период были предложены и другие возможные структурные формулы бензола: в 1871 году — бензол Дьюара (James Dewar), в 1876 году — «призман», или бензол Ладенбурга (Albert Ladenburg), и бензол Клауса (Adolf Klaus).



бензол Дьюара



призман Ладенбурга

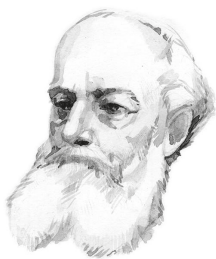


бензол Клауса

Эти структуры объединяет одна характерная особенность: углеродная цепочка замкнута в цикл, что указывает на эквивалентность шести углеродных атомов в бензольном кольце. Экспериментальные факты это подтверждали: для бензола не удавалось получить два (или более) различных монозамещенных изомера.

Формула Кекуле и ее противоречивость

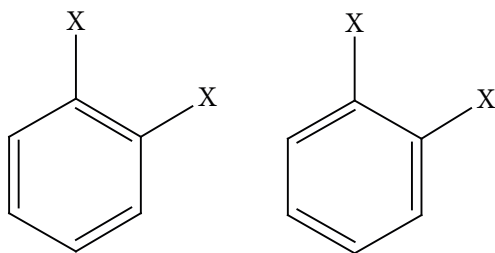
Структурная формула Кекуле представляет собой шестичленный цикл с чередующимися двойными и одинарными связями. Однако присутствие двойных связей не обнаруживается в реакциях с бромной водой и с водным раствором

**Фридрих Август Кекуле фон Штрадониц (1829–1896)**

Немецкий химик-органик. Профессор Боннского университета. Сформулировал первоначальные положения теории валентности. Предложил структурную формулу бензола. Президент Немецкого химического общества, один из организаторов I Международного конгресса химиков в Карлсруэ (1860).

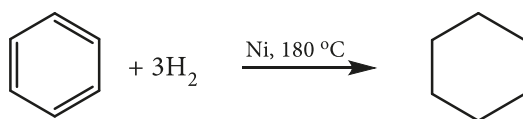
перманганата калия, т. е. типичные реакции для непредельных углеводородов для бензола не характерны. Поэтому полное отождествление структуры бензола с циклогексатриеном (*структура Кекуле*) не совсем оправданно.

Есть возражения и другого рода: если в бензоле существуют одинарные и двойные связи, то должна иметь место изомерия 1,2-дизамещенных бензола, т. е. таких производных, где водородные атомы у соседних атомов углерода при двойной или простой углерод-углеродной связи замещены на какие-либо группы:

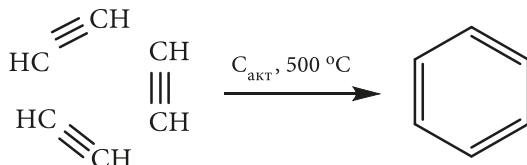


Однако поиск таких изомеров и попытка их синтеза оказались безрезультатными: удалось получить лишь один-единственный 1,2-дизамещенный изомер.

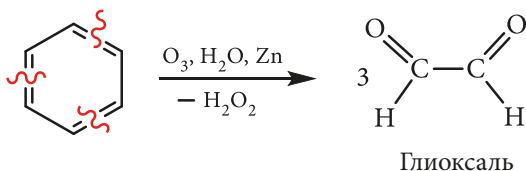
При этом многие факты находились в хорошем соответствии со структурной формулой бензола, предложенной Кекуле. Она объясняла эквивалентность всех углеродных и водородных атомов в молекуле данного соединения и существование только одного его монозамещенного производного. Кроме того, для бензола были обнаружены свойства, характерные для непредельных углеводородов: при гидрировании бензола получался циклогексан. Правда, в отличие от алкенов, эта реакция идет при высокой температуре (180 °C):



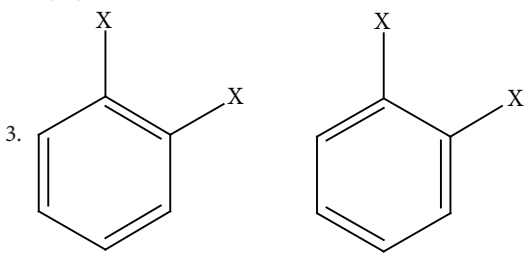
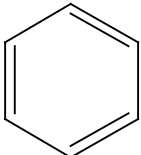
Хорошо известная реакция — тримеризация ацетилена — также полностью согласуется со структурной формулой Кекуле: благодаря разрыву π -связей в молекулах ацетилена происходит циклизация с образованием шестичленного цикла, в котором двойные связи чередуются с простыми:

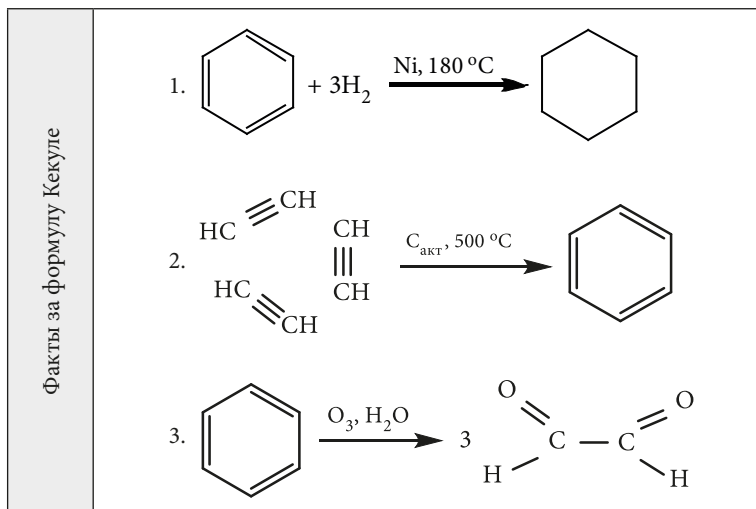


Наличие трех двойных связей в молекуле бензола подтверждается и реакцией озонлиза с последующим осторожным разложением образовавшегося озонида водой (вспомните, как происходит озонлиз соединений, содержащих двойные связи):



Обсуждаемая ситуация может быть представлена в виде следующей схемы:

Факты против формулы Кекуле	<p>1. $C_6H_6 + Br_2 \cdot aq \neq$ 2. $C_6H_6 + KMnO_4 \neq$</p> <p>3.</p>  <p>Только один изомер</p>
Формула Кекуле	



ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Среди структурных формул, приписываемых бензолу, была и такая:



Сколько изомеров состава $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{X}_2$ и $\text{C}_6\text{H}_3\text{X}_3$ можно ожидать на основании этой формулы? Сколько изомерных производных бензола такого состава существует на самом деле?

2. До того как А. Кекуле предложил свою структурную формулу бензола, в качестве возможной альтернативы обсуждалась следующая структурная формула:



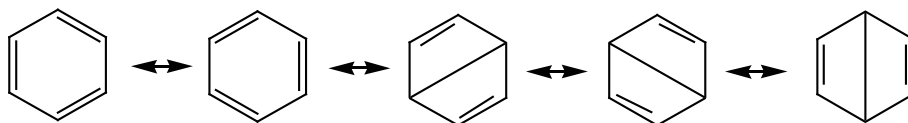
Запишите уравнения двух нехарактерных для бензола химических реакций, в которые может вступать данное соединение.

3. Порцию бензола объемом 39 мл обработали бромом. В результате реакции образовался бромбензол и бромоводород. Вычислите объем 10%-ного раствора гидроксида калия, который потребуется для нейтрализации образовавшегося бромоводорода. Плотность бензола примите равной $0,8 \text{ г/см}^3$, а плотность раствора гидроксида калия — $1,05 \text{ г/см}^3$.
4. Газ, выделившийся при сгорании смеси бензола и циклогексена, пропустили через избыток раствора гидроксида бария. При этом образовалось 35,5 г осадка. Определите массовые доли компонентов в исходной смеси, если такое же количество смеси может обесцветить 50 г бромной воды, массовая доля брома в которой составляет 3,2 %.

§ 23. ЭЛЕКТРОННОЕ И ПРОСТРАНСТВЕННОЕ СТРОЕНИЕ БЕНЗОЛА. ИЗОМЕРИЯ И НОМЕНКЛАТУРА АРЕНОВ

Электронное строение молекулы бензола

Существенный вклад в понимание структурной формулы бензола и его реакционной способности внес американский ученый Лайнус Полинг (Нобелевская премия по химии 1954 года). Предложенная ученым *теория резонанса* позволила устранить некоторые противоречия, относящиеся к структурной формуле Кекуле. Основная идея этой теории заключается в следующем: каждой реальной молекуле можно приписать большее или меньшее число гипотетических структур. При этом энергия, рассчитанная для такой комбинации, будет меньше энергии для любого из частных состояний. Соединения, для которых возможны резонансные структуры, обычно более стабильны. Бензол может быть представлен пятью такими структурами:



(обоюдоострая стрелка — *резонансная* — не означает взаимного перехода одной структуры в другую, а указывает на независимый вклад каждой из них в реальную структурную формулу бензола). Но и это не решило полностью проблемы бензола. Теория строения органических соединений Бутлерова утверждает: каждому соединению соответствует своя (одна!) структурная формула. А бензол предлагается описать пятью структурами!

Дальнейшая эволюция теории химического строения, возникновение методов рентгеноструктурного анализа и дифракции электронов, позволяющих «заглянуть» вглубь вещества, установить его строение, объяснили одну из главных загадок бензола: ненасыщенность состава его молекулы, с одной стороны, и «нежелание» вступать в реакции присоединения — с другой.

Все шесть атомов углерода в бензоле находятся в sp^2 -гибридном состоянии. Каждый атом углерода бензольного кольца образует σ -связи с участием sp^2 -гибридных орбиталей с двумя соседними атомами углерода и одним атомом водорода (рис. 4.1, а). При этом у каждого углеродного атома бензольного кольца остается по одной негибридизованной p -орбитали. Оси этих орбиталей параллельны. Перекрываясь, они образуют единые электронные облака над и под плоскостью цикла (рис. 4.1, б).

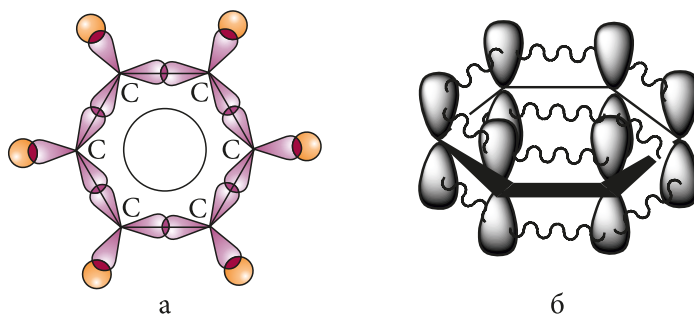
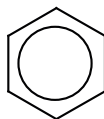


Рис. 4.1. Схема образования связей в молекуле бензола:
а — σ -связи; б — π -связи

Молекула бензола представляет собой правильный плоский шестиугольник. Длина углерод-углеродной связи в бензоле равна 0,140 нм. Это больше, чем для двойной (0,134 нм), но меньше, чем для простой связи (0,154 нм). Длины С–Н связей в молекуле бензола равны 0,108 нм, все валентные углы $\angle\text{HCC}$ и $\angle\text{CCC}$ — 120° .

С учетом равноценности углерод-углеродных связей в молекуле бензола Л. Полинг предложил изображать формулу бензола в виде правильного шестиугольника со вписанной окружностью, что символизирует делокализацию (равномерное распределение) электронной плотности по всему бензольному кольцу:



В настоящее время общепринятыми и допустимыми обозначениями являются и формула Кекуле, и структура Полинга.

Бензол, так же как бутадиен-1,3, является сопряженной системой. Сопряжение приводит к делокализации π -электронов, что в существенной степени определяет физические и химические свойства таких систем. Вспомните, обсуждая свойства сопряженных диенов, мы обратили внимание на тенденцию к выравниванию длин углерод-углеродных связей, повышенную термодинамическую стабильность этих соединений в сравнении с диеновыми углеводородами с изолированными двойными связями, их склонность к реакциям 1,4-присоединения.

Полная делокализация π -электронов обеспечивает и молекуле бензола повышенную термодинамическую стабильность. Вот почему реакция гидрирования бензола с образованием циклогексана идет в жестких условиях. Для

бензола главными являются реакции замещения, а не присоединения. В реакциях замещения сохраняется делокализация π -электронной плотности.

Углеводороды, имеющие подобную электронную структуру, стали называть *ароматическими* (и к аромату этот термин уже не имеет отношения). Особенностью таких соединений является существование единого электронного облака, охватывающего всю ароматическую систему. Немецким физиком и химиком Э. Хюккелем (Erich Armand Arthur Joseph Hückel) были сформулированы требования к ароматической системе (*правило Хюккеля*): это плоская, циклическая, сопряженная полиеновая система, содержащая $4n+2$ (где $n=0, 1, 2$ и т.д.) делокализованных π -электронов. Бензол отвечает случаю, когда $n=1$.

Молекула бензола — особый тип сопряженных систем.

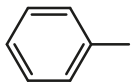
Можно ли дать количественную оценку этому сопряжению? Да.

Известно, что гидрирование изолированной двойной связи $C=C$ в циклогексене сопровождается тепловым эффектом 121 кДж/моль. Соответственно, тепловой эффект гидрирования трех изолированных двойных связей в циклической структуре Кекуле должен был бы составить $3 \cdot 121$, т.е. 363 кДж/моль. На самом деле экспериментальное значение теплоты гидрирования бензола оказалось равным 210 кДж/моль. Таким образом, π -электронная система бензола на 153 кДж/моль стабильнее, чем соответствующая циклическая система с тремя изолированными двойными связями. Эта разность в значениях теплот гидрирования *реального* бензола и *гипотетического* циклогексатриена получила название энергии сопряжения. Она примерно в 10 раз превышает энергию сопряжения бутадиена.

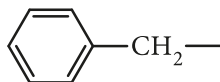
Изомерия и номенклатура аренов

Бензол является родоначальником гомологического ряда ароматических углеводородов (*аренов*). Общая формула любого члена гомологического ряда аренов — C_nH_{2n-6} .

Каждый последующий гомолог отличается от предыдущего на гомологическую разность CH_2 . Ближайший гомолог бензола — *метилбензол*, или *толуол*. Важнейшие ароматические радикалы: *фенил* C_6H_5- и *бензил* $C_6H_5CH_2-$:



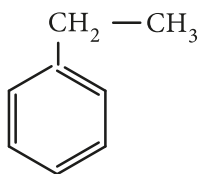
Фенил-



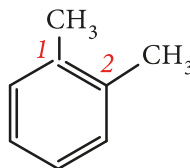
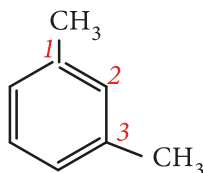
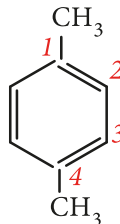
Бензил-

Поскольку все атомы водорода в бензоле абсолютно равноценны, у толуола изомеров нет. Однако уже для следующего гомолога, этилбензола, существу-

ет четыре изомера. Чтобы их назвать, необходимо пронумеровать углеродные атомы бензольного кольца кратчайшим путем, указав положение и название заместителей. Основа названия — слово «бензол». По тривиальной номенклатуре изомерные диметилбензолы известны как *ксилолы* (от др.-греч. *xýlon* — дерево; ксилолы получали при сухой перегонке древесины).



Этилбензол

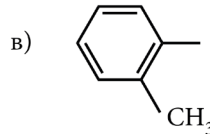
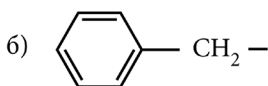
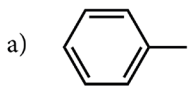
1,2-Диметилбензол
о-ксилол1,3-Диметилбензол
м-ксилол1,4-Диметилбензол
п-ксилол

Дизамещенные изомеры могут отличаться взаимным расположением заместителей в бензольном кольце. Для заместителей в положениях 1, 2 используют приставку «орто-» (*orthos* — прямой), в положениях 1, 3 — «мета-» (*meta* — после), в положениях 1, 4 — «пара-» (*para* — напротив): *орто*-ксилол, *мета*-ксилол, *пара*-ксилол. Произносится «орто», «мета», «пара», а пишется «о-», «м-», «п-». Эти структурные изомеры называются *позиционными*.

ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. В этилене, ацетилене, бензоле все атомы водорода химически эквивалентны. Какие еще могут существовать углеводороды этиленового, ацетиленового и ароматического рядов с эквивалентными водородными атомами? Приведите примеры.
2. Составьте структурные формулы ароматических углеводородов, изомерных изопропилбензолу (кумолу), и дайте им название по номенклатуре IUPAC.
3. Запишите структурную формулу ароматического углеводорода состава C_8H_{10} , которому соответствуют только два монобромпроизводных.

4. Назовите радикалы, формулы которых изображены ниже:



Первичным, вторичным или третичным является каждый из приведенных радикалов? Составьте их молекулярные формулы.

- Приведите примеры ароматических систем, отвечающих правилу Хюккеля, если: а) $n = 2$; б) $n = 3$.
- Почему циклобутadien, не полученный до сих пор в свободном состоянии, в отличие от бензола, нестабилен?
- Укажите гибридное состояние каждого углеродного атома в молекуле следующего углеводорода:

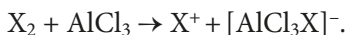


- Определите молекулярную формулу ароматического углеводорода, содержащего 90,0 % углерода.

§ 24. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ БЕНЗОЛА

Прогноз реакционной способности бензола

Для бензола и его гомологов характерны реакции электрофильного замещения. Несмотря на высокую степень ненасыщенности бензола ($\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$), ему, в отличие от алкенов, алкинов и диенов, не свойственны реакции присоединения. Бензол не обесцвечивает бромную воду и раствор перманганата калия. Причиной этого является высокая энергия сопряжения ароматической системы (для бензола она составляет 150,5 кДж/моль). Вот почему бензол и его гомологи вступают в первую очередь в те реакции, где ароматичность не нарушается, т. е. в реакции замещения, а точнее — электрофильного замещения атомов водорода бензольного кольца. Они проходят в присутствии катализаторов — кислот Льюиса (FeCl_3 , FeBr_3 , AlCl_3) или протонных кислот. Напомним, что кислоты Льюиса — акцепторы пары электронов; основания Льюиса — доноры пары электронов. Катализаторы в этих реакциях способствуют генерации электрофильных частиц (X^+):



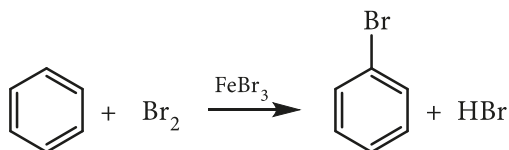
Реакции замещения

Типичные реакции электрофильного замещения в бензольном кольце: галогенирование, нитрование, алкилирование, сульфирование, ацилирование. Катализаторы в этих реакциях способствуют генерации электрофильных частиц.

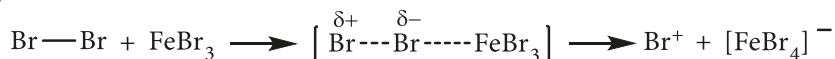
1. Галогенирование

Рассмотрим реакцию бромирования.

Уравнение химической реакции бензола с бромом выглядит следующим образом:

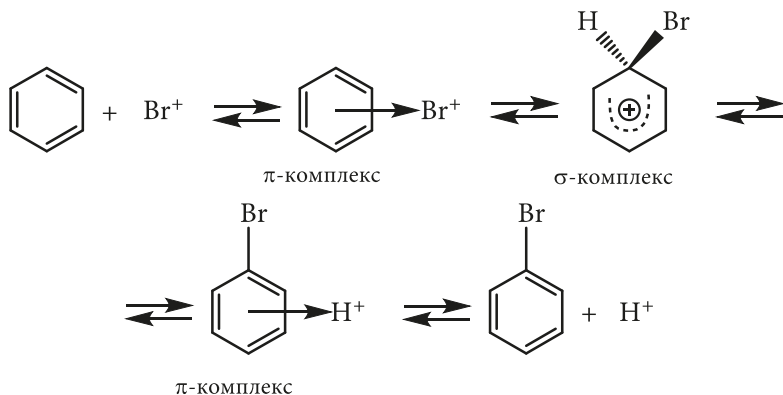


В обычных условиях, без катализатора, бензол не взаимодействует с хлором и бромом. Познакомимся на примере реакции бромирования с механизмом электрофильного замещения. Катализатор поляризует молекулу галогена с образованием электрофильной частицы, которая далее атакует бензольное кольцо.

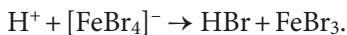


Первая стадия — образование π -комплекса — напоминает реакцию электрофильного присоединения в алкенах. В образующемся π -комплексе атом брома в равной степени принадлежит всем углеродным атомам бензольного кольца.

Вторая стадия — самая медленная, а значит, и определяющая весь процесс в целом стадия образования σ -комплекса: атом брома занимает определенное положение в бензольном кольце, а водородный атом, который должен быть замещен, еще не покинул своего места:

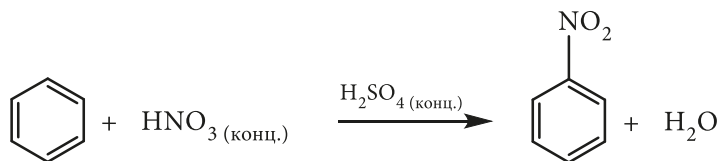


При этом нарушается ароматичность, которая восстанавливается на следующем этапе реакции: формирование π -комплекса с уходящей частицей (H^+). Реакция завершается образованием бромбензола и бромоводорода:



2. Нитрование

Нитрование бензола проводят смесью концентрированных серной и азотной кислот (*нитрующей смесью*) при нагревании.



Электрофильной частицей в этой реакции является ион нитрония (NO_2^+), образующийся при взаимодействии концентрированных азотной и серной кислот:



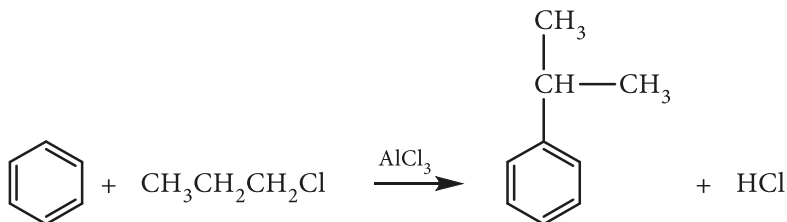
Образующийся нитробензол ($C_6H_5NO_2$) — жидкость желтоватого цвета с запахом горького миндаля; плохо растворяется в воде, но хорошо — в спирте и бензоле.

3. Алкилирование

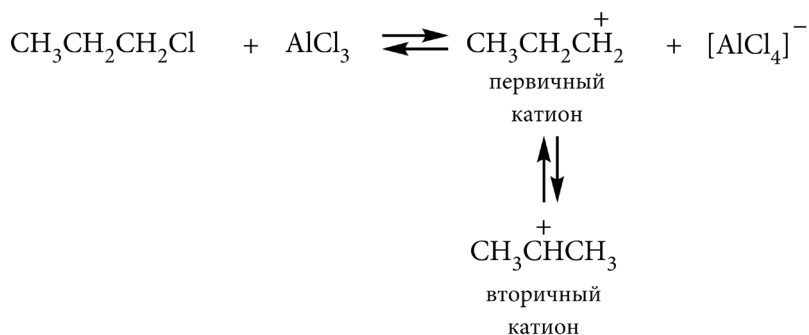
В процессе алкилирования в бензольное кольцо вводится алкильная группа.

Реакция алкилирования была осуществлена впервые в 1877 году французским химиком Шарлем Фриделем (Charles Friedel) и американцем Джеймсом Крафтсом (James Mason Crafts). Ее так и называют — *реакцией Фриделя — Крафтса*. Установлено, что при алкилировании *n*-алкилгалогенидами с числом углеродных атомов в алкильном радикале, большим двух, реакция сопровождается изомеризацией промежуточно образующихся карбокатионов: менее стабильные превращаются в более стабильные.

Так, при взаимодействии бензола с пропилхлоридом основным органическим продуктом будет изопропилбензол, а не пропилбензол:



Образующийся первоначально нестабильный первичный катион (пропильный) изомеризуется в термодинамически более стабильный — вторичный (изопропильный), который далее и атакует бензольное кольцо:



Для алкилирования ароматических соединений можно использовать алкилгалогениды, алкены, спирты. Алкилирование спиртами и алкенами находит промышленное применение.

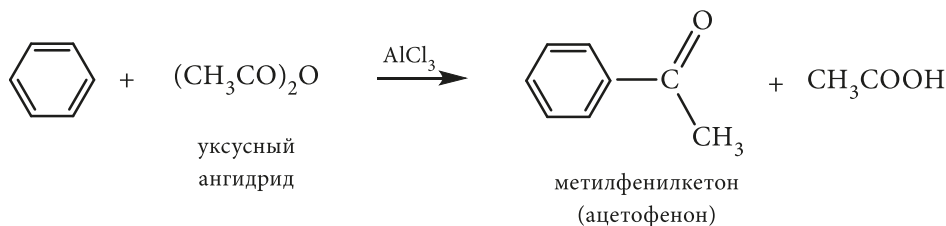
4. Ацилирование

В реакции *ацилирования* в бензольное кольцо вводится ацильная группа $\text{RCO}-$. Ацилирующими агентами обычно выступают ангидриды или галогеноангидриды карбоновых кислот:



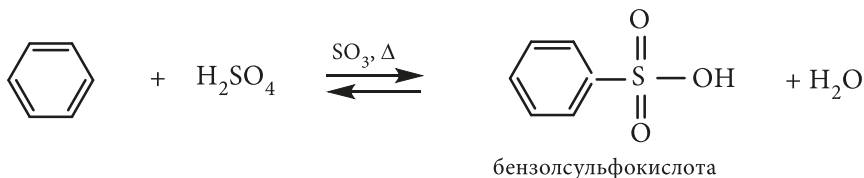
В качестве катализатора используется хлорид алюминия, который способствует генерации электрофильной частицы — катиона ацилия RCO^+ . В результате реакции ацилирования образуются ароматические кетоны.

Так, взаимодействие бензола с уксусным ангидридом в присутствии AlCl_3 приводит к образованию метилфенилкетона (ацетофенона):



5. Сульфирование

Сульфирование бензола проводят концентрированной серной кислотой или олеумом при нагревании; образуется бензолсульфокислота:



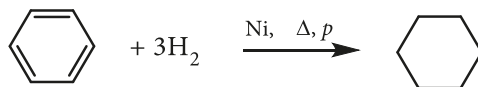
Электрофильной частицей служит SO_3 или его протонированная форма HSO_3^+ . В отличие от других реакций электрофильного замещения реакция сульфирования является обратимой, что позволяет использовать ее для временной «защиты» какого-либо положения бензольного кольца с последующим снятием этой «защиты».

Реакции присоединения

Реакции присоединения с участием бензольного кольца проходят значительно труднее, при высоких температурах или при облучении.

1. Гидрирование

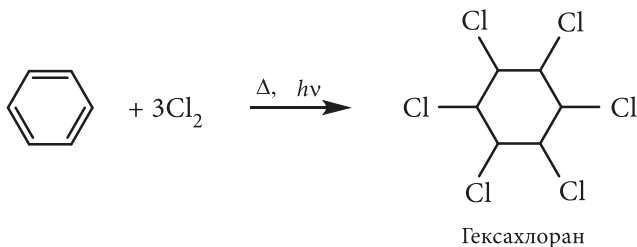
Присоединение водорода к бензолу и его гомологам происходит в жестких условиях при температуре 180°C :



Промежуточные продукты — циклогексадиен и циклогексен — выделить не удастся, поскольку они гидрируются быстрее, чем сам бензол.

2. Радикальное галогенирование

Взаимодействие бензола с хлором при облучении приводит к образованию гексахлорциклогексана (гексахлорана).



Применение бензола

Более 50 % производимого в мире бензола расходуется на получение стирола, которое осуществляется каталитическим дегидрированием этилбензола.

Образующийся при гидрировании бензола циклогексан идет на производство адипиновой кислоты $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$ и гексаметилендиамина $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$, из которых получают нейлон. Примерно 15 % бензола расходуется на производство фенола. Около 5 % мирового производства бензола идет на синтез нитробензола, из которого далее получают анилин. Хлоропроизводные бензола используются в качестве химических средств защиты растений.

ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Почему при каталитическом алкилировании бензола изобутилхлоридом основным продуктом реакции является *трет*-бутилбензол, а не изобутилбензол? Напишите уравнение реакции и обсудите ее механизм.
2. Известно, что бензол и метан устойчивы к окислению. Как можно объяснить тот факт, что толуол достаточно легко окисляется оксидом хрома(VI) до бензальдегида?
3. Сопоставьте строение молекулы бутадиена-1,3 и бензола. Какие особенности в химических свойствах бутадиена-1,3 и бензола говорят о наличии сопряженных систем в молекулах данных веществ?
4. Предложите схемы синтеза пропилбензола из бензола и любых неорганических реагентов.
5. По реакции Фриделя — Крафта с использованием в качестве алкилирующего агента дихлорметана или бензилхлорида можно получить дифенилметан. Напишите соответствующие уравнения реакций. Какой алкилирующий агент можно использовать для получения трифенилметана по реакции Фриделя — Крафта?
6. Концентрированная серная кислота используется в реакциях нитрования и сульфирования бензола. Какую роль она играет в каждой из этих реакций?
7. Почему *циклооктатетраен*, образующийся при тримеризации ацетилена и имеющий, подобно молекуле бензола, циклическую структуру с чередующимися двойными и простыми связями, в отличие от бензола легко вступает в реакции присоединения?
8. В результате взаимодействия 11,4 г бензола и 56 г брома образовалась смесь бромпроизводных. Вычислите мольные доли арилбромидов в полученной смеси продуктов реакции.

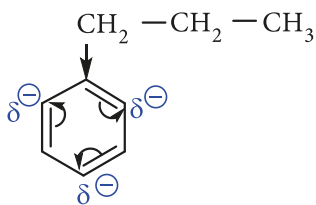
§ 25. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПОЛУЧЕНИЕ ГОМОЛОГОВ БЕНЗОЛА

Особенности строения и свойств гомологов бензола

В молекулах гомологов бензола атомы углерода имеют различное состояние гибридизации: в ароматическом кольце — sp^2 , в алкильном радикале — sp^3 . Их можно рассматривать как производные бензола, в молекуле которого атом водорода замещен на алкильную группу. В то же время эти соединения можно представить как производные алканов, в молекулах которых один из атомов водорода замещен на фенильный радикал. Таким образом, гомологи бензола при определенных условиях должны проявлять свойства как ароматических углеводородов (реакции электрофильного замещения S_E), так и алканов (реакции радикального замещения S_R).

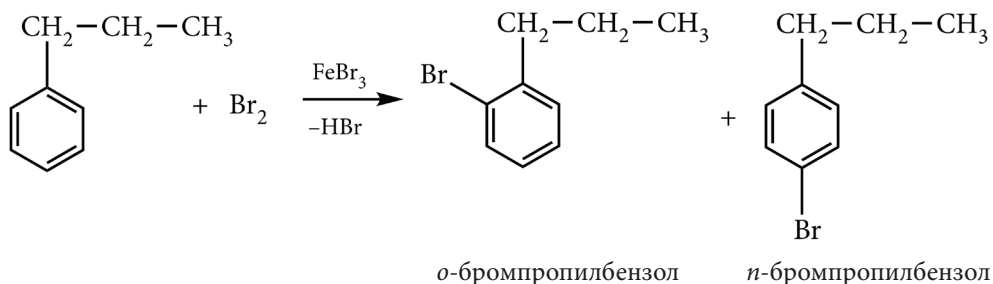
Химическое поведение алкилбензолов — прекрасное подтверждение положения теории строения органических соединений о взаимном влиянии атомов в молекулах.

Рассмотрим это на примере пропилбензола:

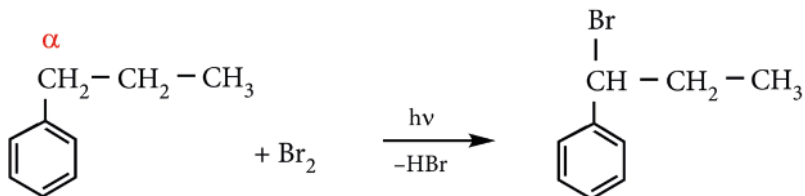


Электрофильное замещение в пропилбензоле происходит легче, чем для незамещенного бензола, что объясняется донорным электронным эффектом (+I-эффектом) пропильной группы: алкильный заместитель увеличивает общую электронную плотность в бензольном кольце, облегчая атаку электрофильного реагента и направляя новый заместитель в *орто*- и *пара*-положения.

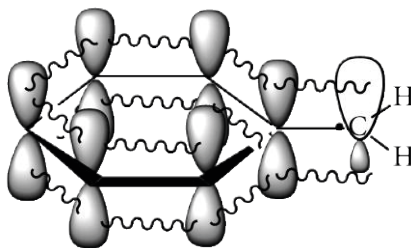
Например, при бромировании пропилбензола в присутствии катализатора (реакция S_E) образуется смесь *орто*- и *пара*-изомеров бромпропилбензола:



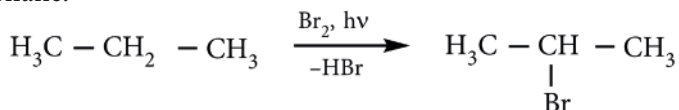
В свою очередь, и бензольное кольцо влияет на реакционную способность алкильного радикала, связанного с ним. При радикальном галогенировании (S_R) замещение водородного атома на галоген происходит исключительно по α -углеродному атому (ближайшему к бензольному кольцу) боковой цепи:



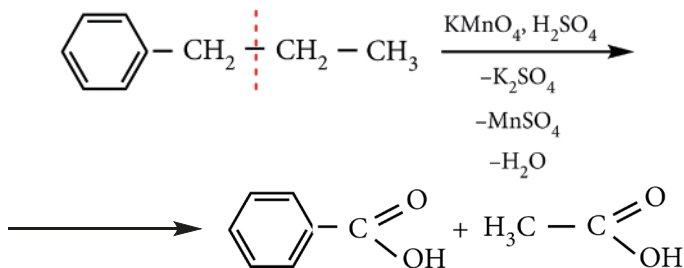
Замещение идет в α -положение, так как образующийся на промежуточном этапе радикал $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\cdot$ (радикал бензильного типа) наиболее стабилен, что обусловлено делокализацией неспаренного электрона с участием π -системы бензольного кольца:



Радикальное замещение в пропилбензоле происходит легче, чем в незамещенном пропане:



Взаимное влияние атомов в молекулах на примере гомологов бензола обнаруживается и в реакции окисления. Бензол и алканы не обесцвечивают раствор перманганата калия. Гомологи же бензола окисляются раствором перманганата калия при нагревании. Окисление идет по α -углеродному атому боковой цепи с образованием бензойной кислоты и соответствующей карбоновой кислоты, а ароматическое кольцо при этом не затрагивается:

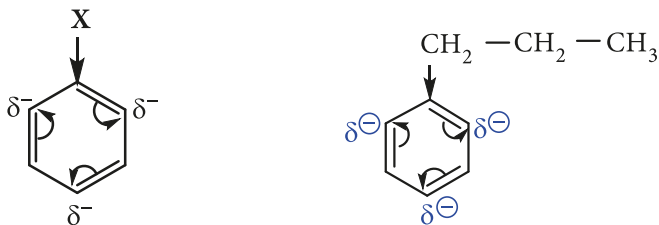


Ориентационные эффекты заместителей

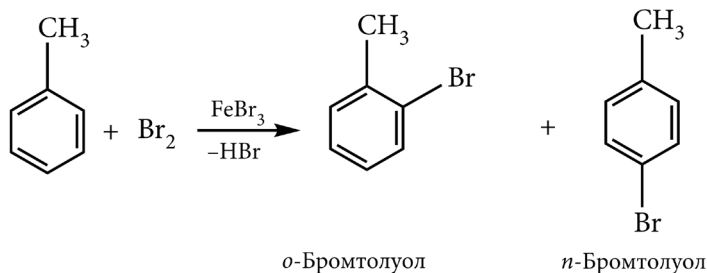
В монозамещенных производных бензола первоначально равномерное распределение π -электронной плотности в бензольном кольце нарушается, меняется реакционная способность ароматического кольца. Это сказывается на результате реакции электрофильного замещения (S_E).

Заместители в бензольном кольце можно подразделить на *орто-пара*, ориентанты (их еще называют донорными, или заместителями первого рода) и *мета*-ориентанты (акцепторные, или заместители второго рода).

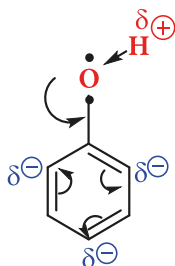
Донорные заместители. Заместители, обладающие донорным эффектом, облегчают реакцию электрофильного замещения, обеспечивают «приток» электронной плотности к бензольному кольцу, тем самым активируя его (причем в большей степени в *орто*- и *пара*-положениях). Примерами *орто-пара*-ориентантов являются: алкильные заместители (CH_3 -, C_2H_5 - и др); группы $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OR}$, $-\text{NR}_2$; галогены:



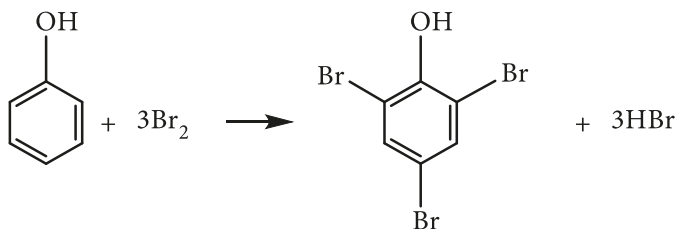
Алкильные группы обладают положительным индуктивным эффектом ($+I$) и являются слабыми ориентантами, а гидрокси- ($-\text{OH}$) и аминогруппы ($-\text{NH}_2$) — сильными:



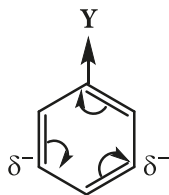
Донорный эффект гидрокси- ($-\text{OH}$) и амино- ($-\text{NH}_2$) групп обусловлен p, π -сопряжением ($+M$ -эффект): неподеленная электронная пара атомов азота и кислорода вступает в сопряжение с π -электронной системой бензольного кольца. Происходит обобществление электронов. При этом положительный мезомерный эффект ($+M$) превалирует над отрицательным индуктивным эффектом ($-I$):



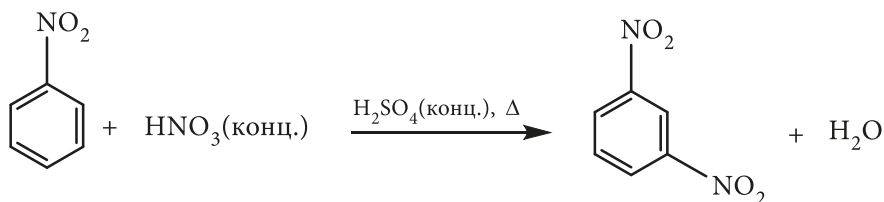
Атака электрофильного реагента идёт одновременно в *орто*- и *пара*-положения. Так, при бромировании фенола образуется 2,4,6-трибромфенол:



Акцепторные заместители. Такие заместители, оттягивая электронную плотность с бензольного кольца, наоборот, затрудняют дальнейшее замещение, дезактивируют ароматическое кольцо в реакциях электрофильного замещения (причем в меньшей степени в *мета*-положениях):

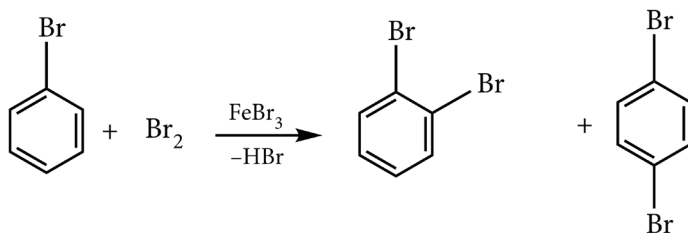


К *мета*-ориентантам относятся группы $-\text{NO}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{CONH}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$:



Атомы галогенов обладают отрицательным индуктивным ($-I$) и положительным мезомерным ($+M$) эффектами. Однако в этом случае $-I$ -эффект пре-

валирует над эффектом $+M$, вследствие чего реакция электрофильного замещения проходит труднее, чем с бензолом:

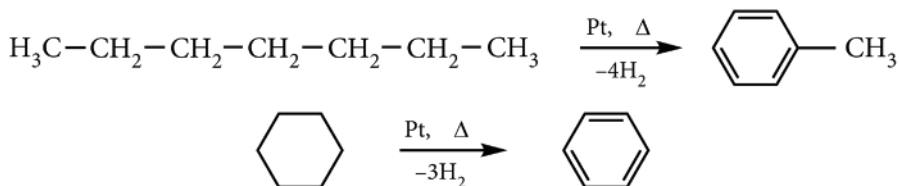


Правила ориентации позволяют предсказать преимущественное направление реакции и преобладание того или иного изомера в ее продуктах.

Получение аренов

1. Каталитическое дегидрирование углеводородов нефти

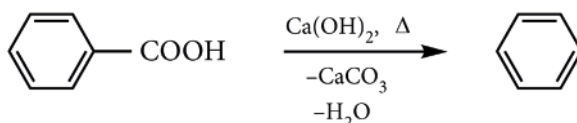
Важнейшими природными источниками ароматических углеводородов являются продукты коксования каменного угля и нефть. Основным промышленным способом получения ароматических углеводородов является каталитическое дегидрирование углеводородов — ароматизация нефти. Предельные углеводороды (от C_6 и далее), циклогексан и его алкилзамещенные дегидрируются при пропускании над нагретым до 300°C платиновым катализатором:



Существуют и другие пути получения аренов.

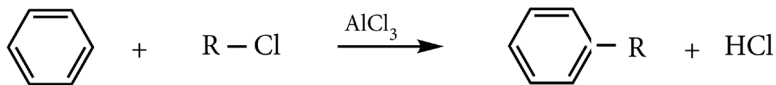
2. Декарбоксилирование бензойной кислоты

Бензол можно получить декарбоксилированием бензойной кислоты или сплавлением солей бензойной кислоты с твердой щелочью. Так, немецкий химик Э. Митчерлих получил в 1833 году бензол сплавлением бензойной кислоты с известью:



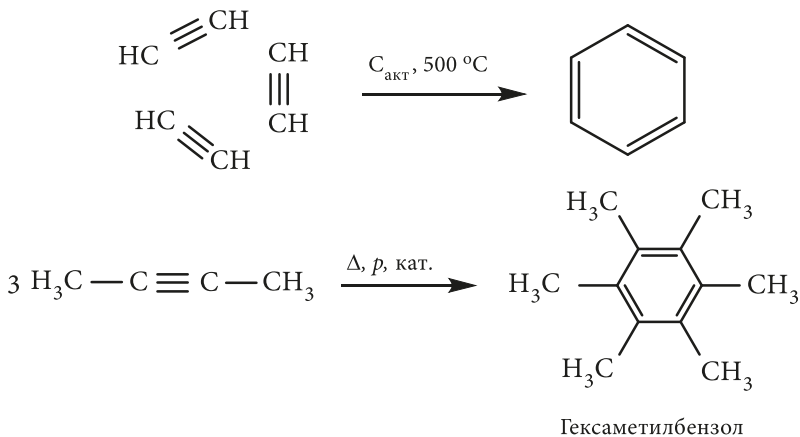
3. Реакция алкилирования (реакция Фриделя — Крафтса)

Эта реакция служит для получения гомологов бензола:



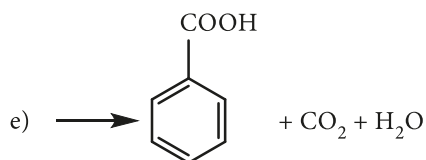
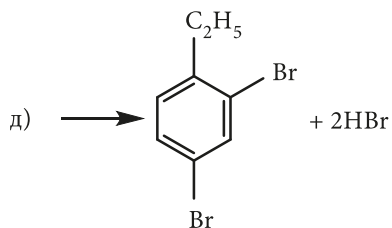
4. Тримеризация алкинов (реакция Бертло — Зелинского)

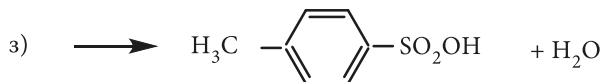
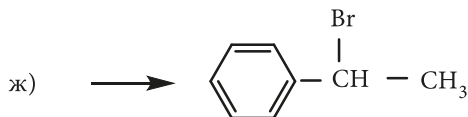
В результате этой реакции получают бензол и его гомологи:



ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

- Если в ароматическом кольце присутствует заместитель 1-го рода, то в продуктах реакции, согласно статистическому распределению (два *орто*-положения и одно *пара*-), должно было бы образоваться 66,7 % *орто*-изомера и 33,3 % *пара*-изомера. Однако обычно *пара*-изомера образуется больше, чем рассчитано теоретически. Почему?
- Восстановите левые части уравнений реакций:
 - $\rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + 3\text{H}_2$;
 - $\rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
 - $\rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{Br} + \text{HBr}$;
 - $\rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + \text{HBr}$;



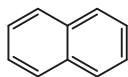


3. Галогенирование хлорбензола и фенола идет в *орто*- и *пара*-положения. При этом если гидроксильная группа облегчает реакцию электрофильного замещения в бензольном кольце, то атом галогена, наоборот, затрудняет ее. Почему?
4. Напишите уравнения реакций, при помощи которых из известняка, используемого в качестве исходного сырья, и любых неорганических реагентов можно получить *о*-бромбензойную кислоту. Дайте названия реакциям и веществам, образовавшимся в результате превращений. Укажите условия реакций.
5. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно из карбида алюминия получить 2,4,6-тринитротолуол. Дайте названия реакциям и веществам, которые образовывались в результате превращений, укажите условия реакций.
6. Предложите метод синтеза *n*-бромбензойной кислоты с использованием в качестве исходного соединения *n*-гептана и любых неорганических реагентов.
7. Нитрование толуола проводят с использованием нитрующей смеси и при нагревании до 30 °С. Нитрование мезитилена (1,3,5-триметилбензол) с хорошим выходом осуществляют мягким нитрующим реагентом ацетилнитратом (CH₃COONO₂) при температуре –10 °С. Напишите уравнения обсуждаемых реакций и дайте объяснение различия реакционной способности толуола и мезитилена в реакции электрофильного замещения.

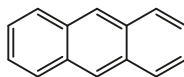
§ 26. КОНДЕНСИРОВАННЫЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Многоядерные ароматические соединения

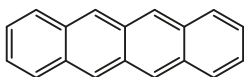
К ароматическим углеводородам относятся также соединения, содержащие несколько бензольных колец:



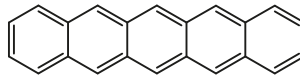
Нафталин



Антрацен



Тетрацен

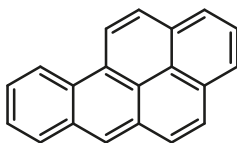


Пентацен

Если в молекулах таких соединений есть общая грань (углерод-углеродная связь), они называются *конденсированными* ароматическими углеводородами.

Начиная с тетрацена, эти углеводороды имеют окраску, меняющуюся с добавлением следующего бензольного кольца (тетрацен — желто-оранжевые кристаллы; пентацен — сине-фиолетовые кристаллы и т. д.). Они характеризуются наличием подвижной системы π -электронов. Тетрацен и пентацен могут быть использованы в качестве органических полупроводников.

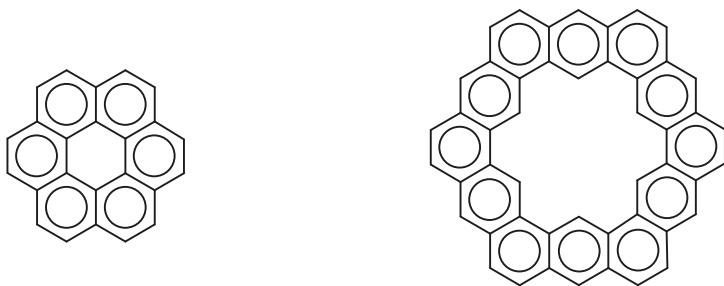
В сланцевой смоле, в каменном угле обнаружен 3,4-бензопирен, являющийся сильным канцерогеном:



3,4-Бензопирен

Содержание этого крайне опасного химического соединения в указанных природных объектах (например, в саже) достигает 1,5 %. Вот почему заболевания раком кожи были так распространены среди трубочистов.

За последние годы синтезирован класс *циркуленов*, представляющих собой серию конденсированных бензольных колец, расположенных «ромашкой»:



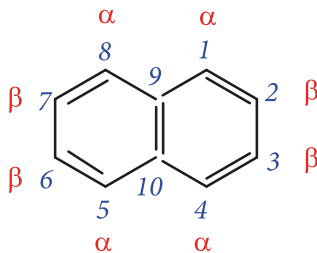
Циркулены

Важную роль среди конденсированных ароматических соединений играют *нафталин* и *антрацен*.

Нафталин

Нафталин — бесцветное кристаллическое вещество, которое плавится при температуре 80 °С и кипит при 218 °С. Он практически не растворяется в воде, но при этом хорошо растворим в большинстве органических растворителей. Основной промышленный метод получения нафталина — выделение его

из каменноугольной смолы. Молекула нафталина содержит два бензольных ядра, которые имеют между собой два общих углеродных атома, называемых *узловыми* (9, 10); при узловых углеродных атомах нафталина отсутствуют водородные атомы:



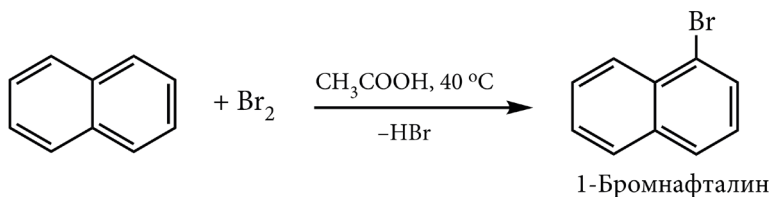
Атомы углерода 1, 4, 5, 8 обозначают буквой α , а углеродные атомы 2, 3, 6, 7 — буквой β . Длины связей между атомами углерода в нафталине уже несколько различаются. Молекулы нафталина и антрацена имеют меньшую стабильность по сравнению с бензолом. Энергии сопряжения бензола, нафталина и антрацена составляют 151, 255, 351 кДж/моль соответственно. Сопоставив эти значения, видим, что энергия сопряжения конденсированных аренов меньше суммы таких энергий двух (нафталина) или трех (антрацен) бензольных колец. Именно по этой причине для нафталина и других конденсированных ароматических углеводородов реакции электрофильного замещения идут в более мягких условиях. При этом в большинстве случаев замещение в молекуле нафталина осуществляется в α -положение.

Химические свойства

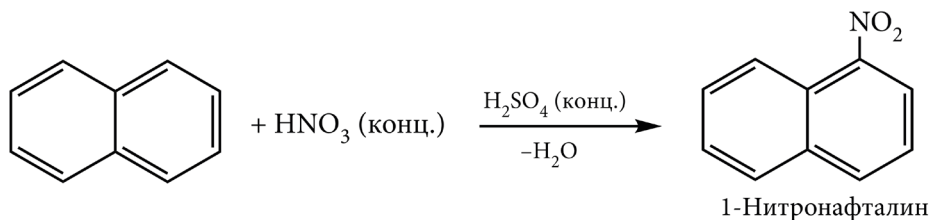
1. Реакции электрофильного замещения

Подобно бензолу, для нафталина как для ароматического углеводорода главными реакциями являются реакции электрофильного замещения: галогенирование, нитрование, алкилирование и ацилирование по Фриделю —Крафтсу, сульфирование. При этом более реакционноспособным оказывается α -положение.

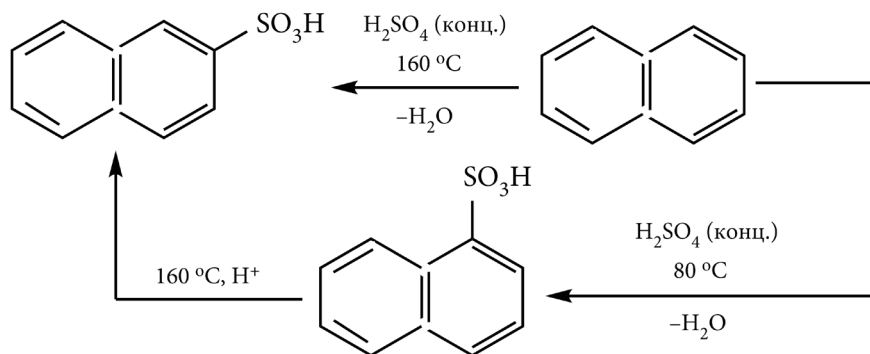
Бромирование нафталина осуществляют бромом в уксусной кислоте при температуре 40 °С. Образуются два монозамещенных продукта — 1-бром- и 2-бромнафталины в соотношении 99 : 1 соответственно:



Нитрование, так же как и бромирование, идет в более мягких условиях, чем для бензола: нафталин нитруется либо азотной кислотой в уксусном ангидриде при незначительном нагревании, либо смесью концентрированных азотной и серной кислот (нитрующая смесь) при комнатной температуре. Образуется α -нитронафталин:



Интересной является реакция **сульфирования** нафталина. Характер образующегося продукта зависит от температуры реакции. Сульфирование концентрированной серной кислотой при 80°C идет с образованием α -изомера — нафталин-1-сульфоновой кислоты. Повышение температуры реакции до $160\text{--}180^\circ\text{C}$ приводит к соответствующему β -изомеру — нафталин-2-сульфоновой кислоте. При этом, если нагреть нафталин-1-сульфоновую кислоту до этих же температур, она полностью изомеризуется в β -изомер. Следовательно, последний является более стабильным (термодинамически контролируемый продукт), а нафталин-1-сульфоновая кислота образуется с большей скоростью (кинетически контролируемый продукт):



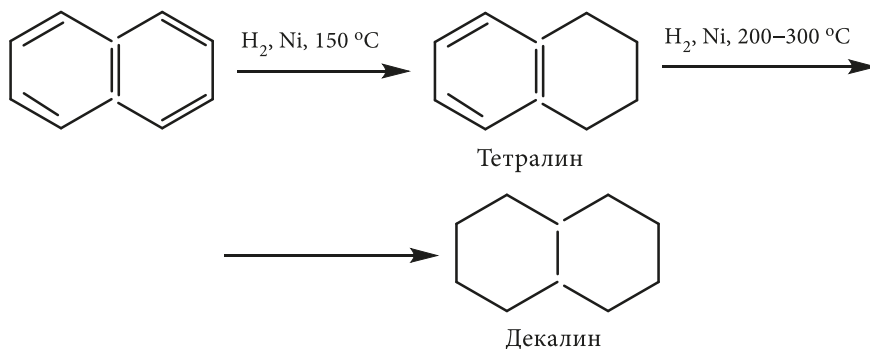
Таким образом, в отличие от бензола уже введение первого заместителя в молекулу нафталина, в принципе, может привести к получению двух различных монозамещенных производных.

Каковы же правила ориентации в реакциях электрофильного замещения нафталина при введении следующего заместителя?

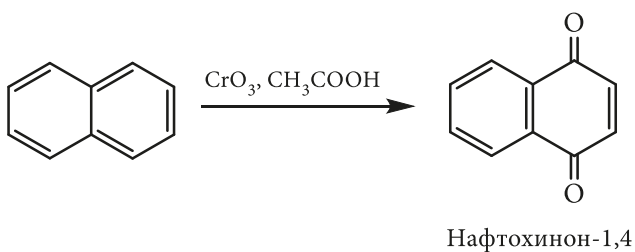
Если в одном из колец находится активирующий, донорный заместитель (например, алкил, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$), то следующая электрофильная частица будет атаковать это же (активированное) ароматическое кольцо.

Напротив, если с одним из бензольных колец нафталина связан акцепторный, дезактивирующий заместитель (например, $-\text{NO}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$), электрофильный агент атакует незамещенное кольцо (т.е. недезактивированное). Замещение также происходит в α -положение.

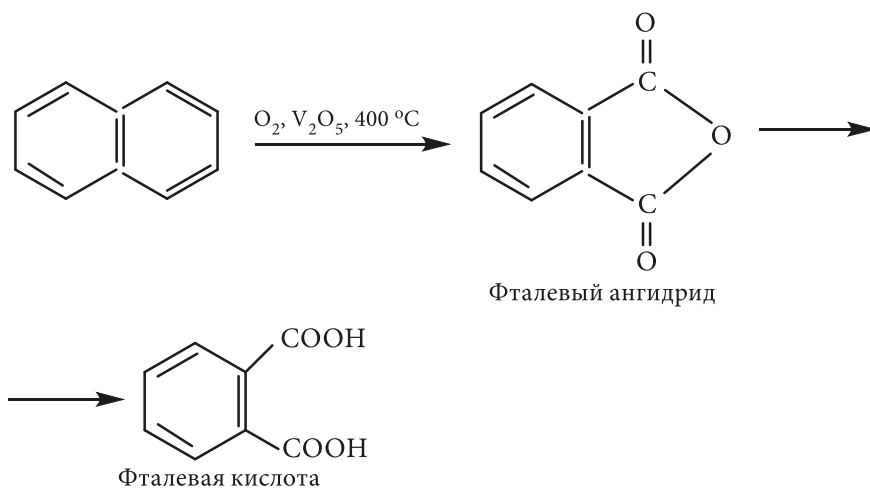
Восстановление нафталина в присутствии катализатора дает тетралин и декалин, которые широко используются в качестве растворителей:



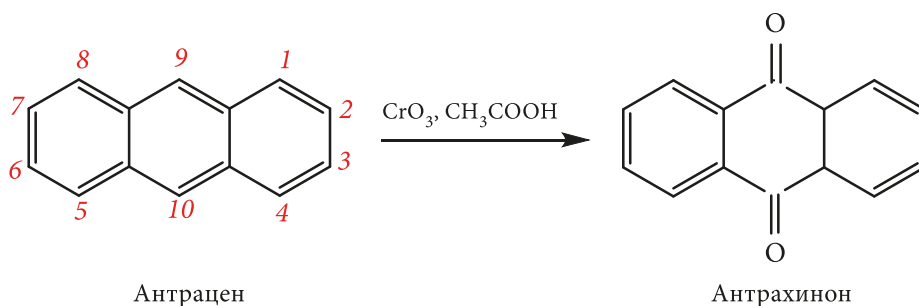
Окисление нафталина происходит значительно легче, чем в случае бензола. При окислении нафталина оксидом хрома(VI) в уксусной кислоте в мягких условиях образуется нафтохинон:



Окисление нафталина в жестких условиях (при высоких температурах, в присутствии катализатора V_2O_5) приводит к образованию *фталевого ангидрида*, в результате гидролиза которого получается двухосновная ароматическая фталевая кислота:



По мере возрастания числа конденсированных бензольных колец снижается устойчивость этих углеводородов и уменьшается их ароматичность. Ближайший конденсированный линейный аналог нафталина, *антрацен*, легко окисляется с образованием антрахинона:



Соединения нафталина и антрацена нашли применение в производстве красителей.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Почему реакции электрофильного замещения, окисления и присоединения в конденсированных аренах осуществляются в более мягких условиях, чем для бензола?
2. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующую цепочку превращений: оксид кальция \rightarrow карбид кальция \rightarrow ацетилен \rightarrow бензол \rightarrow изопропилбензол \rightarrow бензойная кислота. Укажите условия проведения соответствующих реакций.

3. Объясните, почему при УФ-облучении 1 моль бензола реагирует с 3 моль хлора без образования хлороводорода, а в присутствии хлорида железа(III) 1 моль бензола реагирует с 1 моль хлора с выделением хлороводорода.
4. При пропускании 6,72 л ацетилена (н. у.) над раскаленным углем в качестве катализатора образуется вещество, горящее коптящим пламенем. Какое это вещество и какова его масса, если выход продукта реакции составил 75 %?

§ 27. ПРИРОДНЫЕ ИСТОЧНИКИ УГЛЕВОДОРОДОВ. НЕФТЬ

Наиболее важными источниками углеводородов являются природные и попутные нефтяные газы, нефть, каменный уголь.

Природный газ

Запасы природного газа на нашей планете очень велики (примерно 10^{15} м³). Основным его компонентом является метан. Наряду с метаном в природном газе содержатся незначительные количества этана, пропана, бутана. При этом чем выше относительная молекулярная масса углеводорода, тем меньше его содержание. При сгорании природного газа выделяется много теплоты, поэтому он служит энергетически эффективным и дешевым топливом в котельных установках, доменных, мартеновских и стекловаренных печах и т. д.

Природный газ — ценный источник сырья для химической промышленности. Его используют для получения ацетилена, этилена, водорода, сажи, различных пластмасс, уксусной кислоты, красителей, медикаментов и других продуктов.

В *попутных нефтяных газах* содержится меньше метана, чем в природном газе, но значительно больше гомологов этого простейшего углеводорода. Попутный газ используется чаще, чем природный, так как в его составе наряду с метаном содержатся значительные количества этана, пропана, бутана, пентана. Для практических целей попутные газы разделяют на смеси более узкого состава.

Нефть. Переработка нефти

Одним из источников углеводородного топлива и основным промышленным источником углеводородов является сырая нефть. Месторождения нефти, обычно сопутствующие газовым месторождениям, образовались в результате медленного разложения останков морских животных и остатков растений. Залежи нефти находятся в недрах Земли на разной глубине — там, где нефть заполняет свободное пространство между некоторыми породами. Если она находится под давлением газов, то поднимается по скважине на поверхность Земли.

Нефть представляет собой маслянистую жидкость от желто-коричневого до черного цвета, легче воды (плотность 0,8–0,9 г/см³), в воде не растворяется. Нефть разных месторождений различается содержанием алканов, циклоалканов (*нафтен*ов) и ароматических углеводородов. Так как нефть — это смесь различных углеводородов, то у нее нет определенной температуры кипения.

Сырая нефть состоит из смеси примерно 150 соединений. Для получения легколетучих соединений, которые можно использовать как горючее, сырую нефть подвергают *фракционной перегонке* (от лат. *fractio* — разламывание) в ректификационных колоннах. После отгонки летучих углеводородов нефть нагревают. Первыми переходят в парообразное состояние и отгоняются углеводороды с небольшим числом атомов углерода в молекуле, имеющие относительно низкую температуру кипения. С повышением температуры смеси перегоняются углеводороды с более высокой молекулярной массой.

Таким образом можно выделить отдельные фракции нефти. Чаще всего при подобной перегонке получают три основные фракции, которые подвергаются дальнейшему разделению. Каждая выделяемая фракция представляет собой смесь углеводородов, кипящих в определенном интервале температур (табл. 4.1). Перечислим основные фракции нефти:

1. Фракция, выкипающая в интервале температур 40–200 °С, — *газолиновая фракция бензинов* — содержит углеводороды от C₅H₁₂ до C₁₁H₂₄. При дальнейшей разгонке выделенной фракции получают: *газолин* (40–70 °С), авиационный и автомобильный бензин (70–120 °С).
2. *Лигроиновая* фракция, собираемая в интервале температур 150–250 °С, содержит углеводороды от C₈H₁₈ до C₁₄H₃₀. Лигроин применяется как горючее для тракторов.
3. *Керосиновая* фракция включает углеводороды состава от C₁₂H₂₆ до C₁₈H₃₈ (с температурой кипения от 180 до 300 °С). Керосин после очистки используется в качестве горючего для тракторов, реактивных самолетов и ракет.
4. В качестве следующей фракции получают *газойль* (выкипает выше 275 °С) — дизельное топливо.
5. Остаток после перегонки нефти, *мазут*, содержит углеводороды с большим числом (до многих десятков) атомов углерода в молекуле. Мазут также разделяют на фракции: *соляровые масла* — дизельное топливо; *смазочные масла* (автотракторные, авиационные, промышленные и др.); *вазелин* (основа для косметических средств и лекарств). Из некоторых сортов нефти получают парафин (для производства спичек, свечей и др.). После отгонки остается *гудрон*. Его широко применяют в дорожном строительстве.

При охлаждении смазочных масел, отгоняемых в вакууме, получают *парафин* — смесь твердых высокомолекулярных насыщенных углеводородов.

Таблица 4.1. Фракции, образующиеся при перегонке нефти

Выделяемая фракция	Температура кипения, °С	Число углеродных атомов	Использование
Газ	20	1–4	Топливо, сырье для химической промышленности
Петролейный эфир (газолин)	40–70	5–7	Растворитель
Бензин	40–200	5–11	Горючее для двигателей внутреннего сгорания
Лигроин	150–250	8–14	Горючее для тракторов
Керосин	175–300	12–18	Горючее для реактивных двигателей
Дизельное топливо	190–370	16–25	Горючее для дизельных двигателей
Газойль (солярное масло)	> 280		Дизельное топливо
Смазочные масла	>300	20–70	Смазка

Бензины — основное топливо для двигателей карбюраторного типа — должны соответствовать ряду требований, в том числе характеризоваться высокой теплотворной способностью, легкостью испарения и низкой температурой застывания. Эти свойства топлива должны обеспечить безотказный запуск и работу двигателя. Бензин хорошего качества должен иметь ограниченное содержание примесей и высокое *октановое число*.

Октановое число служит количественной характеристикой детонационной стойкости бензина. Разберемся, что это означает.

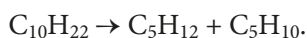
При нормальном горении пламя распространяется со скоростью 15–30 м в секунду, и расширяющиеся газы равномерно давят на поршень двигателя. Но в некоторых случаях пламя распространяется с огромной скоростью — 1500–3000 м/с (т. е. в 100 раз быстрее), и нормальное горение сменяется взрывами — детонацией. Быстрый подъем давления ведет к уменьшению мощности двигателя и разрушает поршень и стенки камер сгорания. Одной из основных причин возникновения детонации является повышение степени сжатия. В то же время чем выше степень сжатия, тем большее давление развивается при сгорании рабочей смеси, следовательно, двигатель становится более мощным при одновременном снижении расхода горючего. Основным условием борьбы с детонацией является повышение качества топлива, т. е. улучшение

его противодетонационных свойств. Принято эти свойства оценивать октановым числом, которое равно содержанию (в объемных процентах) изооктана (2,2,3-триметилпентана) в его смеси с *n*-гептаном, детонирующей в стандартных условиях так же, как и испытуемое топливо. Так как изооктан, имеющий разветвленное строение, очень слабо детонирует, то его октановое число принято за 100, а октановое число легко детонирующего *n*-гептана — за 0.

Октановое число определяют испытывая топливо на стандартном двигателе с переменной степенью сжатия. При испытании степень сжатия повышают до появления детонации. Например, если бензин имеет октановое число 72 (А-72), то это значит, что он детонирует в стандартном двигателе так же, как смесь 72 % изооктана и 28 % *n*-гептана.

Важным способом переработки нефти является *крекинг*, предложенный в 1891 году В.Г.Шуховым. При крекинге происходит высокотемпературное расщепление углеродных связей с образованием алканов и алкенов меньшей молекулярной массы. Крекинг в основном используют с целью обогащения бензиновой фракции.

Примером крекинга алканов может служить следующая реакция:



Крекинг подразделяют на *термический*, *каталитический* и *гидрокрекинг*. Последний осуществляется при высоких температурах в атмосфере водорода, вследствие чего образуются только алканы.

Термический крекинг протекает при температуре приблизительно 450–750 °С по цепному свободнорадикальному механизму.

Каталитический крекинг реализуется при более низких температурах (450–500 °С) и при наличии катализатора по ионному механизму. Катализатор вызывает изомеризацию углеродной цепи, т. е., в отличие от термического крекинга, получаются алканы с разветвленными цепями. Это повышает октановое число образующегося бензина.

Риформинг — процесс, в результате которого обогащается фракция ароматических углеводородов (*ароматизация* нефти), что также приводит к увеличению октанового числа. Наряду с ароматизацией суть риформинга составляют процессы циклизации, изомеризации, алкилирования.

Из нефтепродуктов получают пластмассы, краски, растворители, резину, лекарственные препараты, моющие средства.

Каменный уголь

Одним из важнейших способов получения углеводородов является коксование (пиролиз) каменного угля. Подобным методом на коксохимическом производстве получают кокс, каменноугольную смолу, надсмольную воду и газы коксо-

вания. Газы коксования содержат аммиак, водород, оксид и диоксид углерода, метан, этилен и другие углеводороды, в том числе ароматические. От аммиака газ освобождают промыванием водой. Ароматические углеводороды поглощаются при промывании газа тяжелым маслом. Очищенный таким образом газ применяется как горючее для поддержания высокой температуры в реакторах. Выход каменноугольной смолы невелик — всего около 3 %. Однако она вырабатывается в огромных количествах, так как масштабы коксохимического производства, обслуживающего металлургию, очень велики.

Каменноугольная смола представляет собой сложную смесь многих, преимущественно ароматических углеводородов, кислород- и азотсодержащих веществ. Каменноугольная смола разделяется перегонкой на пять фракций:

- до 170 °С — *легкое масло*, состоит преимущественно из углеводородов;
- 170–230 °С — *среднее масло*, содержит в больших количествах фенолы;
- 230–270 °С — *тяжелое масло*, из которого выделяют нафталин;
- 270–340 °С — *антраценовое масло*;
- остаток — *пек*.

Каждую из этих фракций обрабатывают щелочью для удаления кислых компонентов (преимущественно фенолов) и кислотой для выделения азотистых оснований. После этого очищенные фракции вновь перегоняют. Твердые углеводороды (нафталин, антрацен) отжимают от масла.

Из каменноугольной смолы получают, кроме ароматических углеводородов, фенолы и гетероциклические азотсодержащие органические основания (пиридин, хинолин и т. д.).

ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. В чем принципиальное различие каталитического, термического и гидрокрекинга?
2. Какие фракции прямой перегонки нефти лучше всего использовать для переработки их в бензин?
3. Что является причиной детонации?
4. Составьте схему: «Синтезы на основе нефтепродуктов». Подтвердите важнейшие направления синтезов соответствующими уравнениями реакций.
5. Объясните, что означают следующие термины: «фракционная перегонка», «пиролиз», «каталитический крекинг», «риформинг», «октановое число».
6. Ниже приведены октановые числа некоторых алканов: гептан — 0; гексан — 35; пентан — 62; 3-метилгексан — 65; 3-метилпентан — 75; 2-метилбутан — 93; бутан — 94; 2-метилпропан > 100. Какие выводы вы можете сделать о влиянии на октановое число длины углеродной цепи и разветвленности углеродного скелета?

ГЛАВА 5

Галогенопроизводные углеводов. Спирты. Фенолы

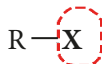
§ 28. ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

Общие сведения о галогенопроизводных

В предыдущих разделах рассматривались строение и свойства углеводов, различавшихся между собой структурой углеродного скелета, наличием одной или нескольких изолированных либо сопряженных кратных связей. Эти особенности определяли различия в свойствах углеводов.

Далее будут рассмотрены производные *углеводородов*, т.е. такие соединения, в молекулах которых один или несколько водородных атомов замещены на какую-либо группу. В качестве таких групп могут выступать *галогены* (F-, Cl-, Br-, I-), *гидроксильные* (-OH), *карбонильные* (>C=O), *карбоксильные* (-COOH), *амино-* (-NH₂), *нитро-* (-NO₂) и другие группы. Для функциональных производных общность свойств в гомологических рядах зависит в первую очередь от характера этой группы.

Простейшими соединениями такого типа являются галогенопроизводные углеводов:

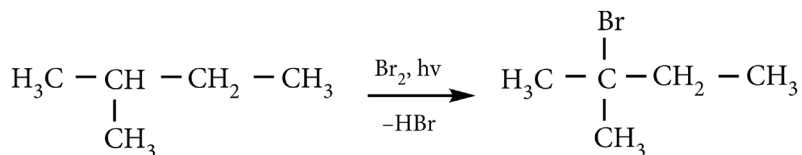


Галогенопроизводными углеводов называют такие органические соединения, в молекулах которых один или несколько атомов водорода замещены на атомы галогена.

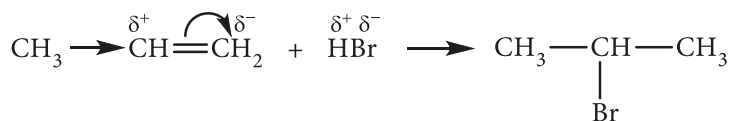
Получение галогенопроизводных

1. Радикальное галогенирование алканов

Для преимущественного получения моногалогенопроизводных реакцию проводят в условиях избытка алканов и недостатка галогенирующего агента.

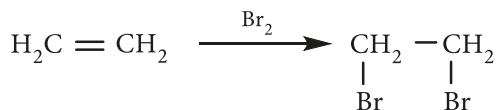


2. Гидрогалогенирование алкенов

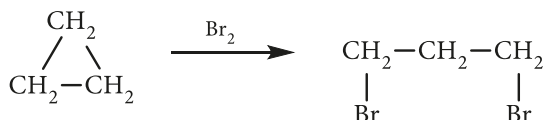


3. Галогенирование алкенов

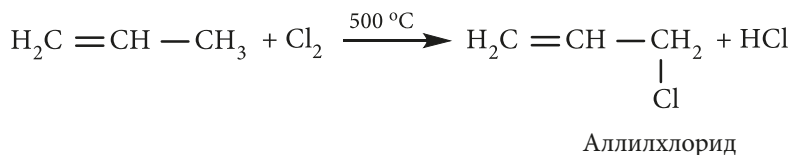
Реакция электрофильного присоединения протекает согласно уравнению



В подобную реакцию с раскрытием цикла и образованием 1,3-дибромпропана вступает циклопропан:



4. Радикальное галогенирование алкенов (α-галогенирование*)

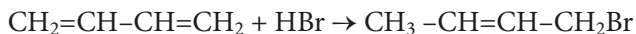


Получаемый в этой реакции аллилхлорид используется для промышленного синтеза трехатомного спирта — глицерина.

* Такой вид хлорирования называют также *аллильным хлорированием*.

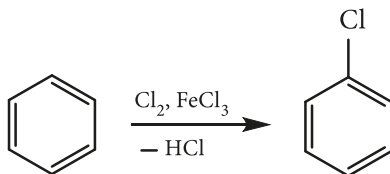
5. Гидрогалогенирование сопряженных диенов

Реакция идет преимущественно по типу 1,4-присоединения:

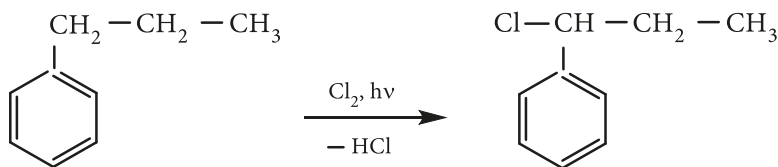


6. Галогенирование аренов

А. Электрофильное замещение. Например, хлорирование бензола в присутствии хлорида железа(III) в качестве катализатора приводит к образованию хлорбензола:



Б. Радикальное замещение:



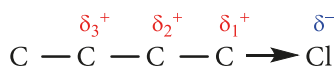
Строение галогенопроизводных

Галогенопроизводные характеризуются высокой химической активностью, что объясняется поляризацией связи C-X:



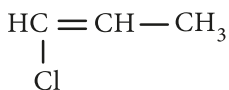
На атоме углерода сосредоточен положительный заряд, а на атоме галогена — частичный отрицательный, т. е. атомы галогенов проявляют отрицательный индуктивный эффект ($-I$).

Влияние галогена на углерод-углеродную цепь постепенно затухает вдоль цепи. Наибольшее воздействие оказывается на атом углерода, который соединен непосредственно с атомом галогена:

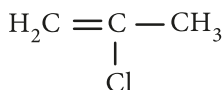


Реакционная способность галогенопроизводных в существенной степени зависит от природы галогена, подвижность которого возрастает от фтора к иоду. Вследствие большей электроотрицательности атома фтора связь C–F поляризована сильнее, чем связь C–I. При этом связь C–I разрывается гораздо легче (энергия связи 240 кДж/моль), чем связь углерода со фтором (энергия связи 485 кДж/моль), что связано с большей *поляризуемостью* связи C–I.

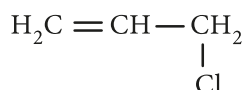
Монохлоропроизводное этилена, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$, называется хлорвинилом, или винилхлоридом. Для ближайшего гомолога этилена — пропена — существуют три возможных изомерных моногалогенопроизводных:



1-Хлорпропен

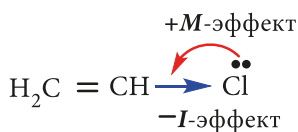
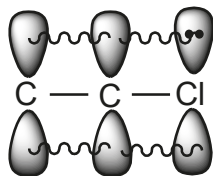


2-Хлорпропен

3-Хлорпропен
(аллилхлорид)

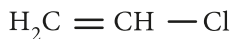
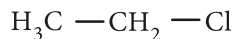
Химические свойства таких галогенопроизводных определяются взаимным влиянием атома галогена и двойной связи.

Если атом галогена расположен непосредственно при углеродном атоме в sp^2 -гибридном состоянии, как в 1-хлорпропене и 2-хлорпропене, его подвижность (а значит, и способность к реакциям нуклеофильного замещения) резко снижена по сравнению с насыщенными галогенопроизводными за счет проявления галогеном положительного эффекта сопряжения, или мезомерного эффекта (+M). Атом галогена отдает одну из своих свободных электронных пар (p -электроны) в общую с π -электронами двойной связи систему (p , π -сопряжение):



Таким образом, эффект сопряжения и индуктивные эффекты атомов галогена действуют в противоположных направлениях.

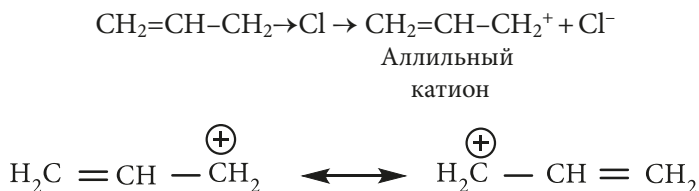
Эти теоретические рассуждения находятся в хорошем соответствии с данными эксперимента. Сравним винилхлорид и этилхлорид, которые отличаются друг от друга лишь наличием двойной связи в винилхлориде:

Винилхлорид
(хлорэтен)

Этилхлорид

Дипольный момент этилхлорида (2,05 D) значительно выше, чем винилхлорида (1,44 D), т. е. связь C–Cl в первом случае поляризована в большей степени. На это указывают и данные по длинам связей. Длина связи C–Cl в этилхлориде равна 0,177 нм, а в винилхлориде — 0,169 нм, т. е. атом хлора в винилхлориде прочнее связан с углеродным атомом, а в этилхлориде он более подвижен.

Если же атом галогена находится у соседнего с двойной связью атома углерода (как в случае аллилхлорида), то его реакционная способность значительно выше, чем у насыщенных аналогов. Атом хлора проявляет отрицательный индуктивный эффект, поляризуя связь C–Cl. Реакция идет через промежуточное образование аллильного катиона:

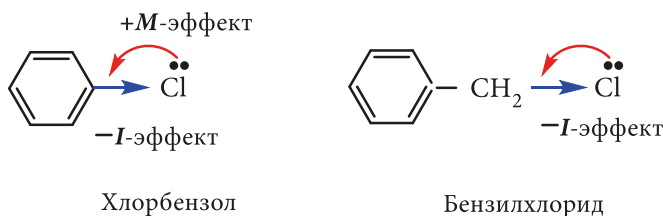


Положительный заряд аллильного катиона частично компенсируется притоком электронов двойной связи, что увеличивает его стабильность. Сказанное может быть проиллюстрировано следующей формой записи структуры аллильного катиона:

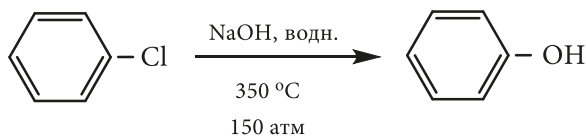


Если галоген еще более удален от двойной связи, например в случае 1-хлорбутена-3 ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$), то по своему химическому поведению он практически не отличается от его насыщенного аналога — 1-хлорбутана.

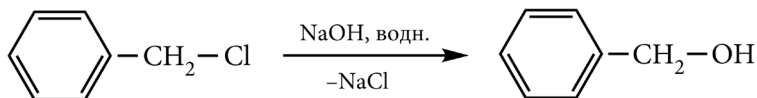
Рассмотрим строение ароматических галогенопроизводных на примере хлорбензола и бензилхлорида:



Подвижность атома хлора в хлорбензоле и бензилхлориде существенно различается. В случае хлорбензола проявление положительного эффекта сопряжения приводит к тому, что атом хлора сильнее связан с бензольным кольцом, труднее замещается на другую нуклеофильную частицу.



А в случае бензилхлорида сопряжение прервано метиленовой группой CH_2 , и реакционная способность этого ароматического галогенопроизводного определяется в первую очередь отрицательным индуктивным эффектом атома хлора. Атом галогена в бензилхлориде легче вступает в реакцию нуклеофильного замещения:



К этому следует добавить и данные рентгенографического анализа: длина связи $\text{C}-\text{Cl}$ в хлорбензоле короче, чем в бензилхлориде.

ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Составьте структурные формулы изомерных алкилхлоридов, отвечающих молекулярной формуле: а) $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$; б) $\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2$. Дайте этим соединениям названия.
2. Напишите структурные формулы соединений состава $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Cl}$, главная цепь которых состоит из четырех углеродных атомов, и назовите их.
3. В хирургической практике широко используется анестетик *галотан* — 2-бром-2-хлор-1,1,1-трифторэтан, — заменивший хлороформ, который вызывал у пациентов цирроз печени. Запишите структурную формулу этого анестетика и прокомментируйте правильность его названия по номенклатуре IUPAC.
4. Почему реакционная способность алкилфторидов ниже, чем алкилиодидов?
5. При анализе хлоропроизводного углеводорода найдено, что оно содержит по массе 24,27 % углерода, 4,04 % водорода, 71,72 % хлора. Установите молекулярную и структурную формулы этого хлоропроизводного, если известно, что при действии влажного оксида серебра на него получается вещество с плотностью по водороду 22.

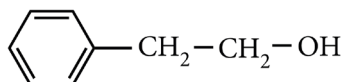
§ 29. СПИРТЫ: КЛАССИФИКАЦИЯ, ИЗОМЕРИЯ, НОМЕНКЛАТУРА И МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

Классификация спиртов

Спирты — функциональные производные углеводородов, в молекулах которых содержатся одна или несколько гидроксильных групп OH , связанных с насыщенными атомами углерода.

Группа OH — функциональная группа спиртов.

Спирты находят широкое практическое применение как растворители, используются при производстве лекарственных препаратов, пластификаторов, взрывчатых веществ, являются компонентами антифризов, различных смазок и эмульгаторов, входят в состав парфюмерных изделий. Цетиловый спирт ($C_{16}H_{33}OH$) идет на изготовление крема для лица, туалетного мыла, губной помады. Из-за приятного цветочного запаха алифатические спирты $C_8 - C_{12}$ добавляют во многие парфюмерные средства: нониловый спирт $C_9H_{19}OH$ придает таким композициям запах розы, дециловый $C_{10}H_{21}OH$ — запах ландыша, додециловый $C_{12}H_{25}OH$ — аромат жасмина. 2,6-Диметилгептанол-2 обладает цветочным запахом с оттенком аромата земляники, деканол-1 и ундеканол-1 обладают цветочным ароматом, *цис*-гексен-3-ол-1 при разбавлении имеет запах листьев и свежей травы. В пчелином воске обнаружены цериловый $C_{26}H_{53}OH$ и мирициловый $C_{30}H_{53}OH$ спирты; из лепестков розы выделен 2-фенилэтанол, а цетиловый спирт (лат. *cetus* — кит) найден в китовом жире:

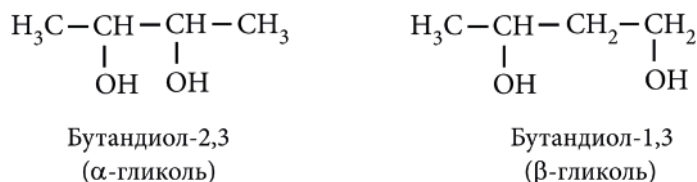


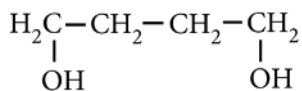
2-Фенилэтанол

По числу гидроксильных групп в молекуле спирты могут быть подразделены на одно-, двух- и многоатомные:

Одноатомные	Двухатомные	Многоатомные
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{HC}-\text{OH} \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{OH} \end{array}$
Этанол	Этандиол-1,2 (этиленгликоль)	Пропантриол-1,2,3 (глицерин)

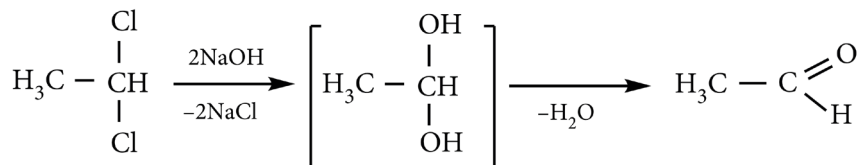
В свою очередь, двухатомные спирты можно классифицировать по взаимному расположению гидроксильных групп: 1,2-дио́лы (α-глико́ли), 1,3- дио́лы (β-глико́ли), 1,4-дио́лы (γ-глико́ли) и т. д.:





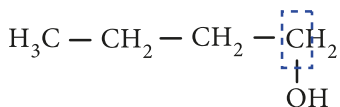
Бутандиол-1,4
(γ-гликоль)

Если гидроксильные группы в молекуле спирта находятся у одного и того же углеродного атома, такие спирты неустойчивы и претерпевают самопроизвольную дегидратацию:



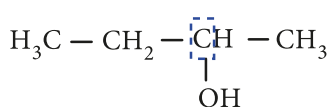
Спирты можно также подразделить на *первичные*, *вторичные* и *третичные* в зависимости от того, с каким атомом углерода (первичным, вторичным или третичным) связана гидроксильная группа:

Первичный



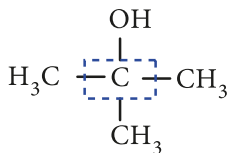
Бутанол-1

Вторичный



Бутанол-2

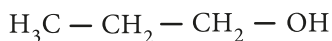
Третичный



2-Метилпропанол-2

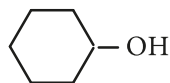
По природе радикала спирты могут быть подразделены на алифатические, циклические и ароматические:

Алифатический



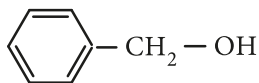
Пропиловый спирт

Циклический



Циклогексильный спирт

Ароматический

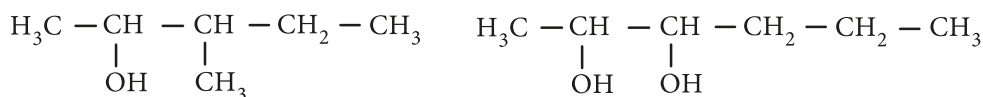


Бензиловый спирт

Общая формула предельных одноатомных алифатических спиртов — $C_nH_{2n+2}O$, или $C_nH_{2n+1}OH$.

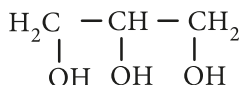
Номенклатура спиртов

По номенклатуре IUPAC названия спиртов складываются из названия соответствующего алкана (самая длинная углеродная цепочка включает углеродный атом, с которым соединена группа OH) с прибавлением суффикса «-ол». Нумерация углеродной цепи определяется положением гидроксильной группы:



3-Метилпентанол-2

Гександиол-2,3



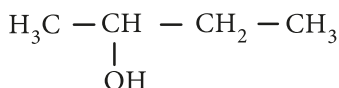
Пропантриол-1,2,3

По рациональной номенклатуре название спирта составляется из названия соответствующего радикала с прибавлением слова «спирт»:



Изопропиловый спирт

Изобутиловый спирт



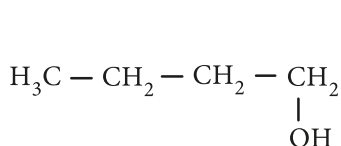
втор-Бутиловый спирт

Для некоторых спиртов имеются исторически сложившиеся названия (*тривиальные*): для метанола — *древесный спирт*, этанола — *винный*, пропантриола-1,2,3 — *глицерин*.

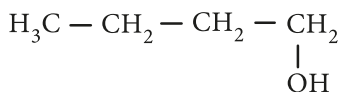
Изомерия спиртов

Для спиртов характерны следующие виды *структурной* изомерии:

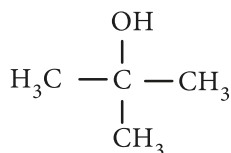
1. Изомерия углеродного скелета



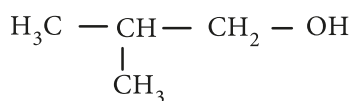
Бутанол-1



Бутанол-1



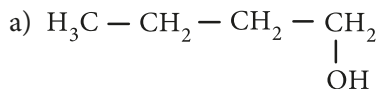
2-Метилпропанол-2



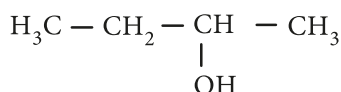
2-Метилпропанол-1

2. Изомерия положения функциональной группы

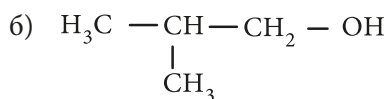
Рассмотрим изомерию этого вида на примере изомерных бутиловых спиртов:



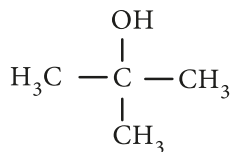
Бутанол-1



Бутанол-2

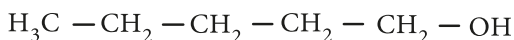


2-Метилпропанол-1

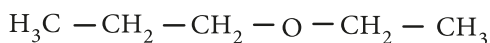


2-Метилпропанол-2

3. Межклассовая изомерия (спирты изомерны простым эфирам)



Пентанол-1



Этилпропиловый эфир

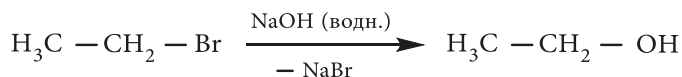
4. Оптическая изомерия (стереоизомерия)

Оптическая изомерия возможна при наличии в молекуле спирта асимметрического атома углерода, т. е. атома углерода, находящегося в sp^3 -гибридном состоянии и содержащего четыре различных заместителя. Оптические изомеры относятся друг к другу как предмет к своему зеркальному отображению. Такая пара стереоизомеров называется *энантиомерами*, или *зеркальными изомерами*.

Получение спиртов

1. Гидролиз галогенопроизводных углеводов

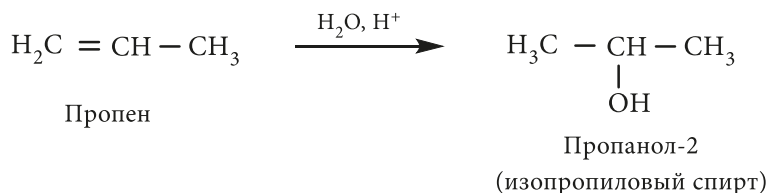
При взаимодействии алкилгалогенидов с водой или водными растворами щелочей образуются спирты:



Легче всего гидролизу подвергаются третичные галогенопроизводные углеводов, труднее — первичные.

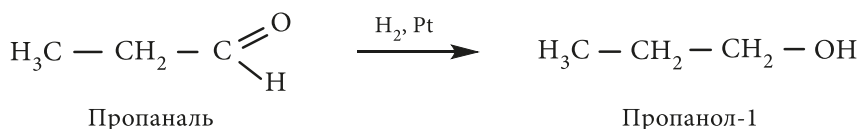
2. Гидратация алкенов

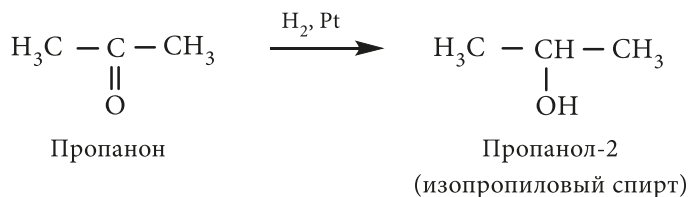
Реакция гидратации алкенов проходит в присутствии кислотных катализаторов и лежит в основе промышленного получения таких спиртов, как этиловый, изопропиловый, *трет*-бутиловый. Присоединение воды к несимметричным алкенам идет по правилу Марковникова:



3. Восстановление карбонильных соединений (альдегидов и кетонов)

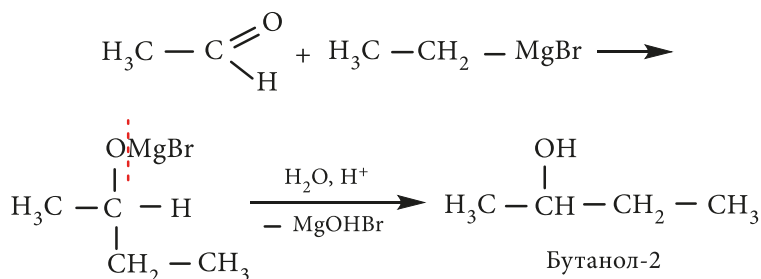
Каталитическое восстановление карбонильных соединений приводит к образованию спиртов (первичных в случае альдегидов и вторичных в случае кетонов):





4. Взаимодействие с реактивом Гриньяра (*магнийорганический синтез*)

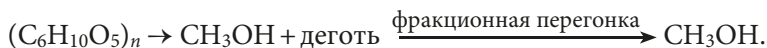
При взаимодействии карбонильных соединений с реактивом Гриньяра (François Auguste Victor Grignard) в растворе сухого диэтилового эфира образуются спирты, причем из альдегидов — вторичные, из кетонов — третичные:



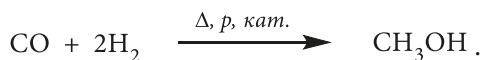
Первичные спирты можно получить, если в качестве субстрата соединения использовать формальдегид или этиленоксид.

5. Промышленный метод получения метанола

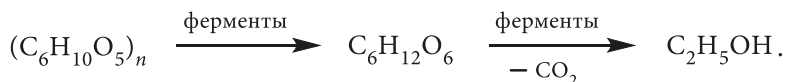
До 1923 года метанол получали сухой перегонкой древесины — нагреванием без доступа воздуха. В продуктах сжижения образовавшихся паров был обнаружен и метиловый, или древесный, спирт (слово «метил» происходит от греческих слов *methu* — вино и *hile* — лес и означает «древесное вино»).



В настоящее время метанол получают из синтез-газа. Реакцию проводят под давлением 5–10 МПа с использованием оксидных катализаторов CuO — ZnO — Cr₂O₃ в интервале температур 250–400 °C:



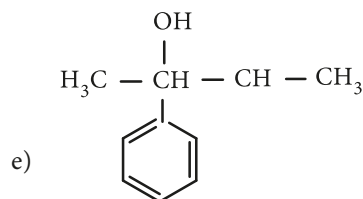
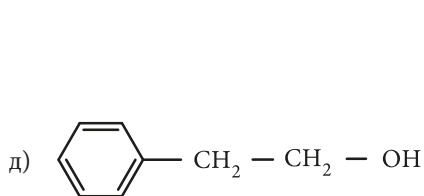
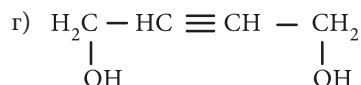
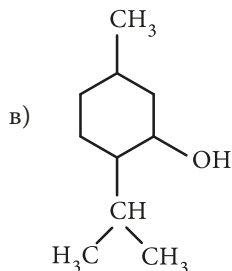
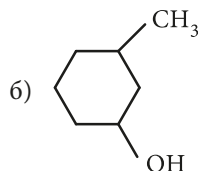
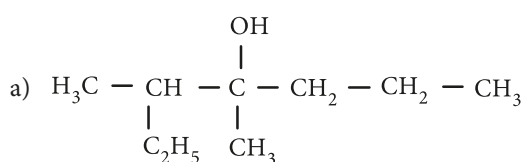
6. Получение этанола ферментативным гидролизом сахаров



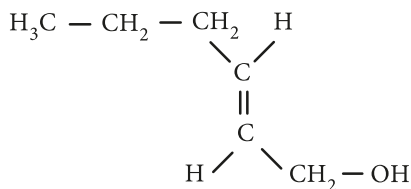
Ферментативный гидролиз сахаров под действием дрожжей известен очень давно. Сахар извлекали из сахарной патоки, содержащейся в сахарном тростнике, либо из крахмала зерновых культур. Так, при брожении виноградного сока образуется виноградное вино с содержанием от 8 до 12 % этанола. При использовании в качестве исходного материала крахмала в незначительных количествах получалась также смесь первичных спиртов: изопентилового, пропилового и изобутилового. Эта смесь называется сивушным маслом.

ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Назовите по номенклатуре IUPAC следующие соединения:



- Напишите структурные формулы всех изомерных пентильевых спиртов $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$. Укажите, какие из них являются первичными, вторичными, третичными. Назовите их по международной номенклатуре.
- Напишите структурные формулы двухатомных спиртов состава $\text{C}_4\text{H}_8(\text{OH})_2$. Укажите, какие из них не могут существовать в свободном виде и почему.
- Ниже приведена формула спирта, обладающего характерным запахом фруктов и зелени. Его используют в качестве одного из компонентов пищевых эссенций.



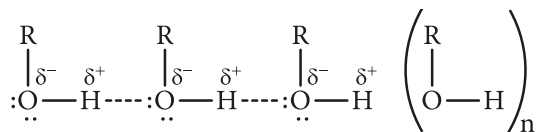
Назовите это вещество по номенклатуре IUPAC. К какому типу спиртов оно относится?

- Предложите методы синтеза с использованием реактива Гриньяра следующих спиртов: октанола-1; 3-метилпентанола-1; 2-метилпропанола-2; изобутилового спирта; 2,2-диметилгексанола-3.
- Из приведенного перечня (метан, метаналь, метанол, муравьиная кислота, метилбромид) выберите вещества, между молекулами которых существуют водородные связи. Как это сказывается на свойствах перечисленных веществ?
- Установка для синтеза метанола производит примерно 1800 т продукта в сутки. Выход составляет 95 % от теоретически возможного. Полученный товарный метанол имеет чистоту 99,95 %. Вычислите объемы (н. у.) водорода и оксида углерода(II), которые потребуются для синтеза метанола за сутки.
- Одним из способов получения этанола является гидролиз древесины с последующим брожением полученных углеводов. В сухой хвойной древесине массовая доля целлюлозы составляет примерно 75 %. Из 1 т сухой хвойной древесины можно получить примерно 150–180 кг этанола. Рассчитайте выход этанола от теоретически возможного.

§ 30. ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПИРТОВ. ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ

Водородная связь. Физические свойства спиртов

Изучив физических свойств углеводородов, можно сделать заключение, что соединения с близкими молярными массами должны обладать и близкими температурами кипения. Однако это соответствие далеко не всегда выполняется. Например, температура кипения пропана (молярная масса 44 г/моль) равна -42°C , а этанола (молярная масса 46 г/моль) — $+78^\circ\text{C}$. Молекулы этанола способны образовывать ассоциаты друг с другом за счет межмолекулярных водородных связей, что и приводит к увеличению температур кипения.



Водородная связь в среднем примерно в 10 раз слабее обычных ковалентных связей. Энергия водородной связи находится в пределах от 4 до 60 кДж/моль. Спирты разветвленного строения имеют более низкие температуры кипения, чем изомерные им неразветвленные. Если число гидроксильных групп в молекуле возрастает, то резко увеличивается и температура кипения вещества. Для этиленгликоля $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{OH}$ она составляет 197°C , а для глицерина $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$ — 290°C .

При переходе от одноатомных к многоатомным спиртам или фенолам температуры кипения и плавления резко возрастают. Низшие спирты (до C_{11}) — бесцветные жидкости со специфическим запахом, высшие — твердые вещества. Метанол и этанол смешиваются с водой в любых соотношениях. С увеличением молекулярной массы растворимость спиртов в воде снижается. Спирты легче воды.

Основные представители одноатомных спиртов

Простейший представитель гомологического ряда одноатомных алифатических спиртов — *метанол*, или метиловый спирт, CH_3OH . Это жидкость, растворимая в воде и смешиваемая с ней в любых соотношениях; $t_{\text{пл.}} = -98^\circ\text{C}$; $t_{\text{кип.}} = 64,5^\circ\text{C}$; $\rho = 0,793 \text{ г/см}^3$. Метанол чрезвычайно токсичен. Метиловый спирт — важнейший продукт промышленного органического синтеза, используется в качестве растворителя, исходного соединения для синтеза формальдегида, топлива для гоночных автомобилей.

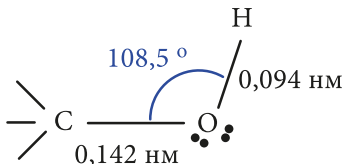
Этанол (винный спирт) — бесцветная жидкость с характерным спиртовым запахом. Смешивается с водой в любых соотношениях. В больших количествах используется в производстве дивинила (мономера для получения синтетического каучука), диэтилового эфира, этилацетата, этилена высокой чистоты. Этанол широко используется также как растворитель, особенно в производстве фармацевтических и душистых веществ. Этиловый спирт — хорошее антисептическое вещество.

Характеристика строения спиртов

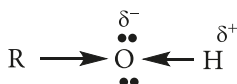
Химические свойства спиртов во многом объясняются наличием в их молекуле гидроксильной группы $-\text{OH}$, поэтому такая группа называется *функциональной*.

Особенности электронного строения гидроксильной группы и прогноз реакционной способности спиртов. Атом кислорода в молекуле спирта находится в sp^3 -гибридном состоянии. Величина валентного угла $\angle\text{COH}$ близка к тетраэдрическому. За счет двух неспаренных электронов на sp^3 -орбиталях

кислород образует две σ -связи: с соседними углеродным и водородным атомами:



На атоме кислорода сосредоточен частичный отрицательный заряд, поскольку на двух других sp^3 -гибридных орбиталях содержатся две неподеленные пары электронов:

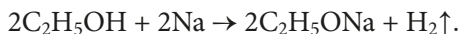


Связи C–O и O–H — ковалентные полярные, причем последняя является более полярной. В химических реакциях она может гетеролитически разрываться с образованием катиона водорода. Это и обуславливает кислотные свойства спиртов. Атом углерода, связанный с гидроксильной группой, имеет дефицит электронной плотности, следовательно, он может быть объектом атаки со стороны нуклеофильного реагента.

Химические свойства спиртов

1. Кислотные свойства спиртов

А. Спирты — очень слабые кислоты. Они не вызывают изменения окраски индикатора и взаимодействуют только с активными металлами с выделением водорода и образованием алкоголятов — бесцветных, легко гидролизуемых твердых веществ:



С увеличением длины углеводородного радикала кислотные свойства спиртов ослабевают. Октиловый спирт настолько спокойно реагирует с калием, что в лабораторных условиях его применяют для уничтожения остатков этого металла. Легкость разрыва связи O–H снижается в ряду: первичный спирт > вторичный спирт > третичный спирт.

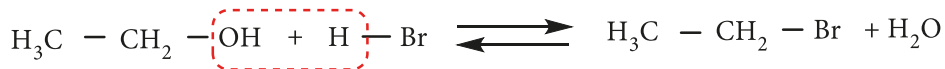
Б. Спирты практически не взаимодействуют со щелочами. Равновесие почти полностью смещено в сторону исходных соединений:



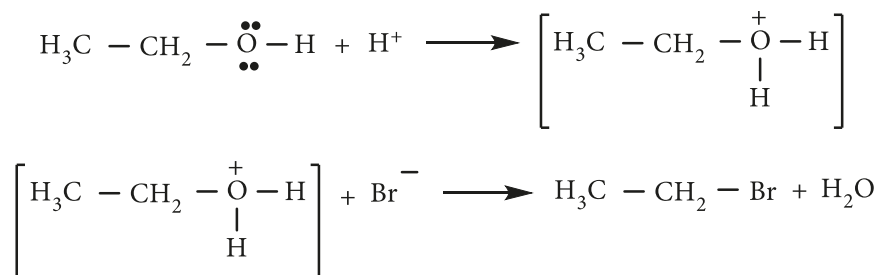
Вода по кислотным свойствам превосходит спирт: она вытесняет из соли более слабую кислоту ($\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—OH}$).

2. Реакции нуклеофильного замещения

Одной из распространенных и имеющих практическое значение реакций является взаимодействие спиртов с галогеноводородами HX ($X = I, Br, Cl$) или с их концентрированными водными растворами:



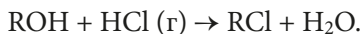
Для того чтобы обеспечить легкость отщепления гидроксильной группы, в качестве катализатора используют серную кислоту. Она протонирует атом кислорода гидроксильной группы. Образующийся протонированный спирт легко взаимодействует с галогенид-анионом:



Условия взаимодействия спиртов с галогеноводородами зависят от природы реагирующих веществ. Третичные спирты реагируют легче, чем вторичные, а последние превосходят первичные. С увеличением длины углеводородного радикала реакционная способность спирта понижается.

Активность галогеноводородов в этой реакции уменьшается в ряду: $HI > HBr > HCl$. Хлороводородная кислота при комнатной температуре реагирует только с третичными спиртами. Для первичных и вторичных требуется использование катализатора — хлорида цинка.

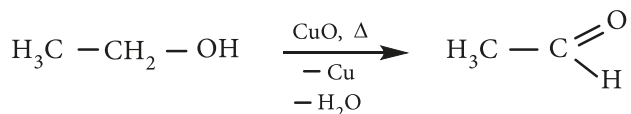
Реакция с газообразным хлороводородом в присутствии хлорида цинка (*проба Лукаса* (Howard Johnson Lucas)) позволяет различить первичные, вторичные и третичные спирты:



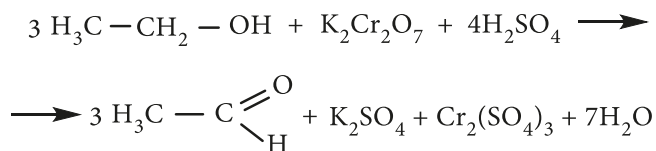
Слой образующегося алкилгалогенида в случае третичных спиртов появляется после смешения реагентов меньше чем за минуту. Для вторичных спиртов эта реакция заканчивается через 15 мин. А вот первичные спирты реагируют значительно медленнее: для завершения реакции требуется более 30 мин.

3. Реакции окисления спиртов

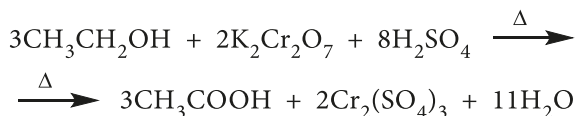
Первичные спирты окисляются до соответствующих альдегидов, а вторичные — до кетонов:



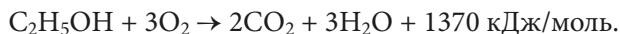
Для первичных и вторичных одноатомных спиртов, которые легко окисляются, качественной реакцией является взаимодействие их с раствором дихромата калия в серной кислоте. Оранжевая окраска гидратированного иона $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ исчезает, а появляется зеленоватая окраска, характерная для иона Cr^{3+} . Эта смена окраски позволяет определять даже следовые количества спирта:



В более жестких условиях окисление первичных спиртов идет до кислот:



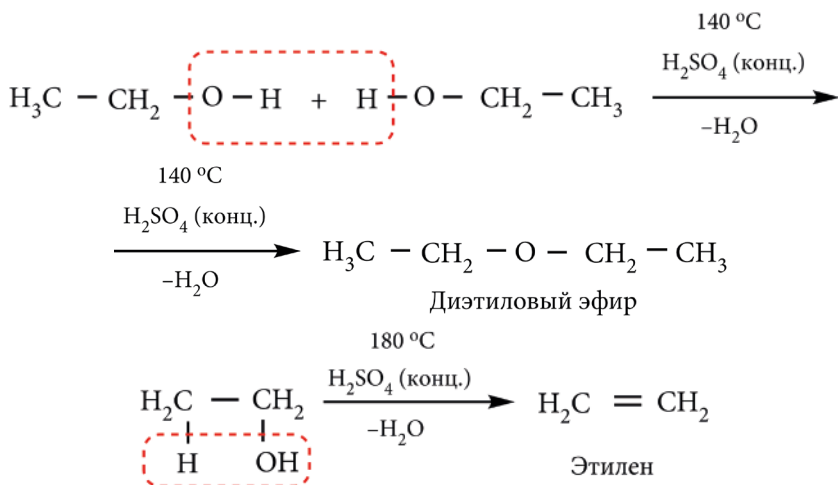
Третичные спирты устойчивы к окислению в щелочной и нейтральной среде. В жестких условиях (при нагревании, в кислой среде) они окисляются с расщеплением связей C–C и образованием кетонов и карбоновых кислот. При полном окислении спиртов образуются, как и в случае углеводородов, углекислый газ и вода. Эта реакция экзотермическая. При сгорании 1 моль этанола выделяется 1370 кДж тепла:



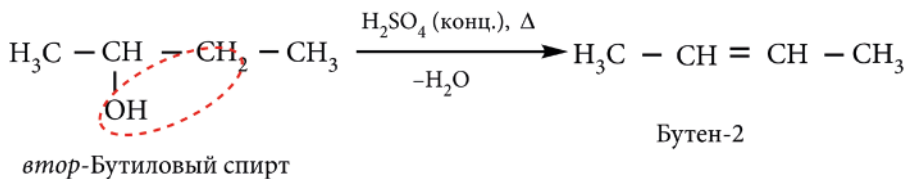
4. Дегидратация спиртов

Спирты взаимодействуют при нагревании с концентрированной серной кислотой. В зависимости от температуры и относительных количеств исходного спирта и кислоты возможно образование различных продуктов: простых эфиров ($\text{R}-\text{O}-\text{R}$) или алкенов.

Так, при избытке этанола образуется диэтиловый эфир (*межмолекулярная дегидратация*) и при температуре ниже 140 °С. А при избытке серной кислоты по отношению к исходному спирту в более жестких условиях (180 °С) образуется алкен этилен (*внутримолекулярная дегидратация*):

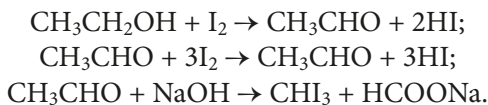


Отщепление молекулы воды от вторичных и третичных спиртов подчиняется *правилу Зайцева*, т. е. атом водорода в молекуле спирта отщепляется преимущественно от наименее гидрогенизированного углеродного атома:



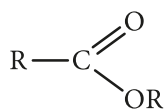
5. Галоформная реакция

Реакция, позволяющая различить метиловый и этиловый спирты, называется *иодоформной пробой*. Иодоформ CHI_3 выделяется в виде светло-желтого осадка при действии на этиловый спирт иода в присутствии щелочи:

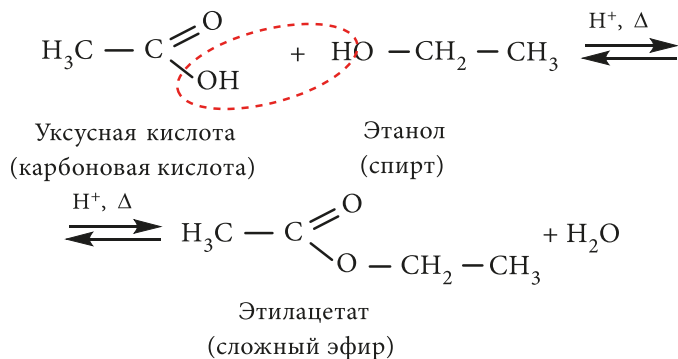


6. Реакция этерификации

Взаимодействие спиртов с карбоновыми кислотами называется *реакцией этерификации* (лат. *ether* — эфир). В результате образуются *сложные эфиры*:



Процесс этерификации ускоряется минеральными кислотами. Установлено, что при образовании сложного эфира от молекулы спирта отщепляется атом водорода, а от кислоты — гидроксигруппа:



Реакция этерификации протекает в присутствии сильных минеральных кислот (чаще всего серной) в качестве катализатора и является обратимой.

ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

- Почему для получения галогенопроизводных алканов используют реакцию спиртов с галогеноводородными кислотами, а не с их солями?
- В чем роль серной кислоты при взаимодействии спиртов с галогеноводородами?
- Сопоставьте кислотность следующих спиртов и расположите их в ряд по возрастанию кислотных свойств:
 - метанол, пропанол-1, пропанол-2, этанол, 2-метилпропанол-2;
 - 2-хлорпропанол-1, 3-хлорпропанол-1, пропанол-1, бутанол-1;
 - 2-хлорэтанол, 2-бромэтанол, 2-фторэтанол, 2-иодэтанол;
 - этанол, пропанол-1, бутанол-1, пентанол-1, 2-метилбутанол-1.
- Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить превращения:
 - этанол → этилен → этилхлорид → этанол → диэтиловый эфир;
 - пропанол-1 → пропен → 2-бромпропан → пропен → пропанол-2;
 - метанол → метилхлорид → этан → этилен → этанол → этилат калия;
 - бутанол-2 → бутен-2 → бутанол-2 → бутанон.
 Обозначьте условия осуществления реакций.
- Предложите методы синтеза с использованием реактива Гриньяра следующих первичных спиртов: гексанола-1; 3-метилбутанола-1; 2-метилпентанола-1.
- Как осуществить синтез:
 - диизопропилового эфира из метана;
 - пропилового спирта из изопропилового;
 - изопропилового спирта из бутилового?
 Запишите уравнения реакций и укажите условия их осуществления.

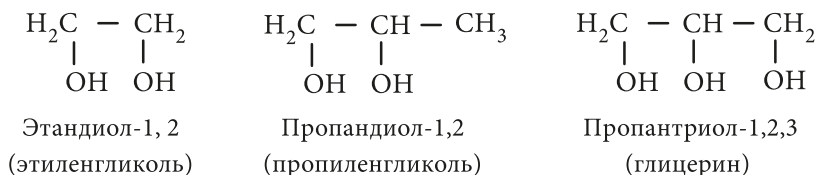
- В 50 мл технического этанола (плотность 0,8 г/см³) поместили 4,6 г натрия. Массовая доля воды в данном образце этанола составляет 4,43 %. Какой объем водорода выделится в результате реакции?
- При гидролизе неопентилхлорида (1-хлор-2,2-диметилпропана) не удается получить спирт с таким же строением углеродного скелета, как и у исходного галогеноалкана. В качестве продукта гидролиза образуется 2-метилбутанол-2. Как вы можете объяснить причину образования этого продукта?
- Вычислите массу эфира, который образуется при взаимодействии 34,5 г этилового спирта и 30 г уксусной кислоты, если его выход в данных условиях этерификации составляет 75 % от теоретически возможного.

§ 31. МНОГОАТОМНЫЕ СПИРТЫ

Общие сведения о многоатомных спиртах

Многоатомными спиртами называются органические соединения, в молекулах которых содержатся две или большее число гидроксильных групп.

Основой названия многоатомных спиртов служит название предельного углеводорода с тем же числом углеродных атомов. После основы суффиксами «ди-», «три-» и т. д. указывают число групп OH, а цифрами — их положение в углеродной цепи. Для простейших многоатомных спиртов распространены также тривиальные названия:

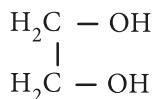


Соединения, молекулы которых содержат при одном углеродном атоме две или большее число гидроксильных групп, крайне неустойчивы и при обычных условиях не существуют.

Гликоли

Двухатомные спирты называются *гликолями* (от греч. *glykos* — сладкий и *kol-la* — клей).

Типичным представителем двухатомных спиртов является *этиленгликоль* (этандиол-1,2):



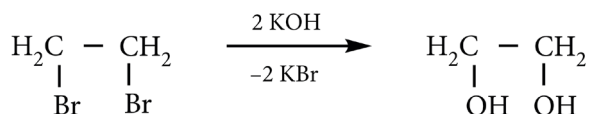
При обычных условиях этиленгликоль — вязкая бесцветная жидкость, сладкая на вкус; его температура кипения составляет 198 °С. Этиленгликоль значительно понижает температуру замерзания воды. Так, например, 25%-ный водный раствор этиленгликоля замерзает при –12 °С, а 60%-ный раствор — при –49 °С. Это свойство этиленгликоля используют для приготовления *антифриза* (от греч. *anti* — против и англ. *freeze* — замерзать) — низкозамерзающей жидкости, применяемой для охлаждения двигателей внутреннего сгорания и различных установок, работающих при температуре ниже 0 °С.

Получение этиленгликоля

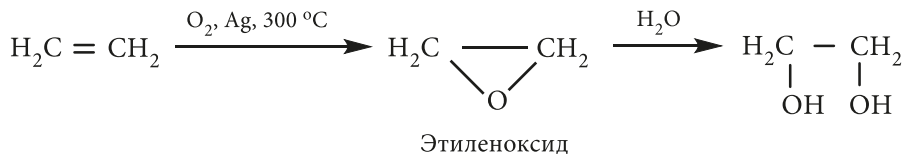
1. В результате окисления алкенов раствором перманганата калия при пониженной температуре в нейтральной и слабощелочной среде (*реакция Вагнера*) образуются двухатомные спирты — гликоли:



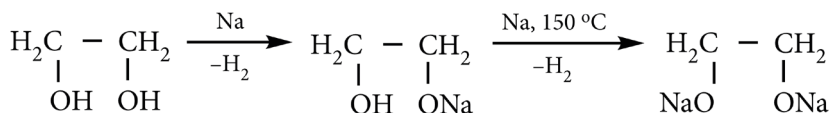
2. Этиленгликоль может быть получен также щелочным гидролизом 1,2-дигалогенэтана, например:



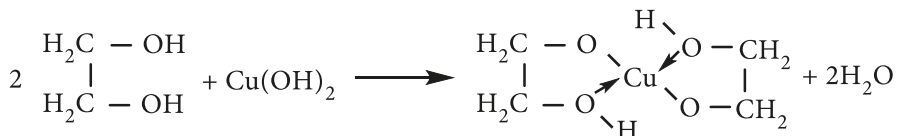
3. Промышленным методом получения этиленгликоля является гидролиз этиленоксида, который, в свою очередь, образуется при каталитическом окислении этилена кислородом воздуха:



Гликоли обладают всеми основными свойствами спиртов: взаимодействуют со щелочными металлами, галогеноводородами, вступают в реакцию этерификации и т.д. Взаимодействие с металлическим натрием с участием первой гидроксильной группы этиленгликоля идет достаточно легко. Замещение на натрий атома водорода второй гидроксильной группы в молекуле гликоля происходит уже в жестких условиях из-за электронодонорного влияния гликолят-аниона:

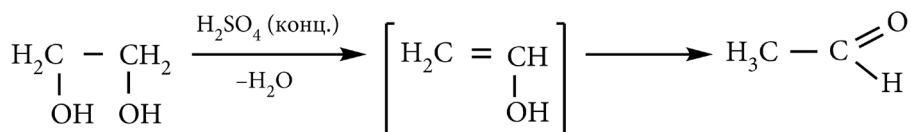


В отличие от одноатомных спиртов гликоли могут взаимодействовать с гидроксидами металлов. Так, при взаимодействии этиленгликоля с гидроксидом меди(II) в щелочной среде образуется чернильно-синий раствор гликолята меди(II):

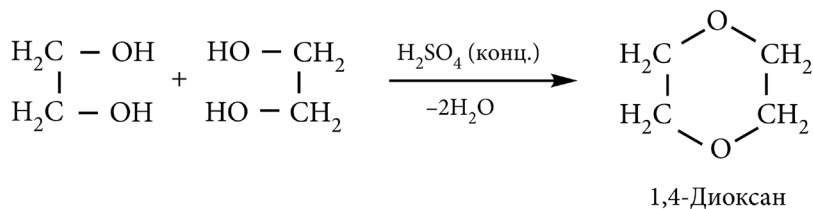


Эта реакция является *качественной* на двух- и многоатомные спирты.

Подобно одноатомным спиртам, гликоли могут вступать в реакции внутри- и межмолекулярной дегидратации в присутствии серной кислоты. Внутримолекулярная реакция сопровождается промежуточным образованием неустойчивого винилового спирта, который сразу же изомеризуется в более стабильную структуру — уксусный альдегид (такая изомеризация нам уже известна: она имеет место в реакции гидратации ацетилена — *реакции Кучерова*)



В результате межмолекулярной дегидратации этиленгликоля, которая идет в более мягких условиях и при наличии избытка гликоля по отношению к серной кислоте, образуется 1,4-диоксан — растворитель, обладающий ценными свойствами (он одинаково хорошо смешивается с водой и с неполярными органическими жидкостями):



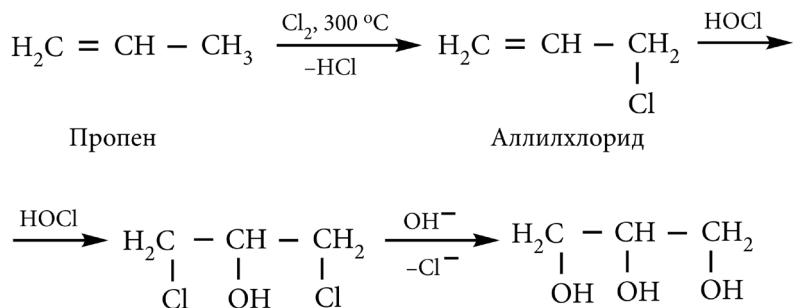
Глицерин

Глицерин — простейший представитель трехатомных спиртов — при обычных условиях бесцветная вязкая сиропообразная гигроскопичная жидкость, сладкая на вкус, с температурой плавления 17 °С и температурой кипения 290 °С;

плотность глицерина равна $1,26 \text{ г/см}^3$. Он смешивается с водой в любых соотношениях. Глицерин не ядовит, имеет важное биологическое и промышленное значение: применяется в пищевой промышленности (добавляется в кондитерские изделия, ликеры и т. д.), в парфюмерии, является исходным веществом для получения тринитроглицерина.

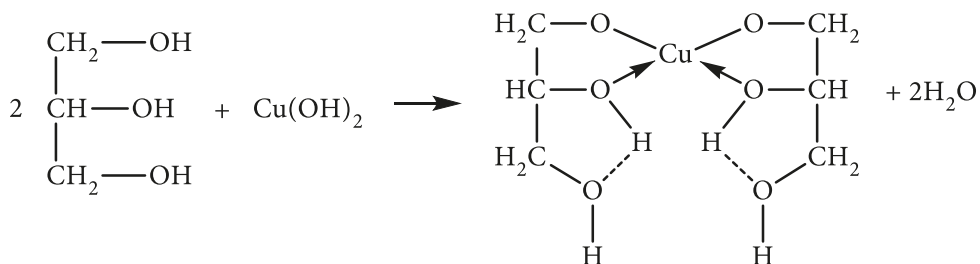
Получение глицерина. Глицерин впервые получил шведский химик Карл Вильгельм Шееле (Carl Wilhelm Scheele) в 1779 году. Нагревая оливковое масло с кислотой, он выделил маслянистую жидкость, сладкую на вкус. Новое вещество получило название *глицерин* (от греч. *glykeros* — сладкий).

В настоящее время глицерин получают в основном синтетическим путем, используя в качестве исходного сырья пропен, образующийся в процессе крекинга нефти. Пропен подвергают аллильному хлорированию. Полная схема промышленного синтеза глицерина представлена ниже:

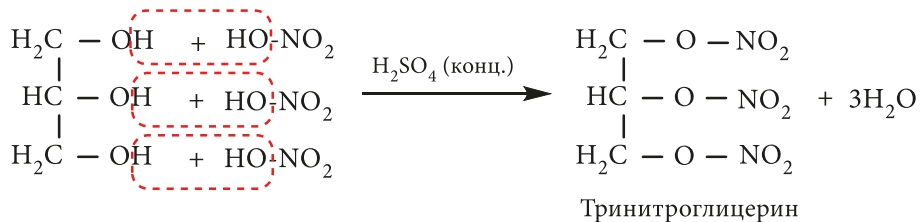


Химические свойства глицерина. Эти свойства глицерина обусловлены наличием гидроксильных групп: он так же, как гликоли и одноатомные спирты, реагирует с активными металлами и галогеноводородами.

Подобно этиленгликолю, глицерин взаимодействует со свежесажленным гидроксидом меди(II) в щелочной среде (*качественная реакция* на многоатомные спирты) с образованием глицерата меди ярко-синего цвета:



Глицерин реагирует с неорганическими и органическими кислотами с образованием сложных эфиров (*реакция этерификации*). Так, при взаимодействии этого спирта с азотной кислотой образуется сложный эфир нитроглицерин (тринитроглицерин):



Впервые нитроглицерин был получен в 1846 году итальянским химиком Асканьо Собrero (Ascanio Sobrero), который нагрел глицерин со смесью серной и азотной кислот. Новое вещество стали применять в военных целях. Однако при транспортировке оно взрывалось от сотрясения и удара. «Укротить» тринитрат глицерина удалось шведскому инженеру-химику, изобретателю и промышленнику Альфреду Нобелю (Alfred Bernhard Nobel). В 1866 году после многочисленных экспериментов ученый обнаружил, что пропитанная нитроглицерином инфузорная земля (кизельгур) безопасна при хранении и транспортировке, но сохраняет взрывчатые свойства. Так был изобретен *динамит*.

Тринитроглицерин нашел применение и в медицине: 1%-ный раствор нитроглицерина в масле расширяет сосуды, питающие сердечную мышцу.

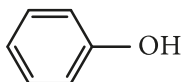
ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Запишите структурные формулы изомерных соединений состава $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$. Какие из них устойчивы? Назовите их.
2. В каждой из четырех склянок без этикеток находится какое-то одно из перечисленных веществ: этиленгликоль, *n*-гексан, толуол, этанол. Как химическим путем определить, в какой склянке какое вещество находится? Составьте план распознавания этих веществ и напишите уравнения реакций.
3. Запишите уравнение лежащей в основе промышленного получения волокна лавсан реакции поликонденсации с участием этиленгликоля и терефталевой кислоты.
4. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие синтезы: а) карбид кальция \rightarrow 1,4-диоксан; б) пропан \rightarrow тринитроглицерин; в) карбид алюминия \rightarrow гликолят меди(II).

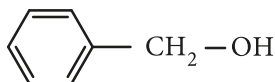
§ 32. ФЕНОЛЫ: КЛАССИФИКАЦИЯ, ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ, ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА. ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ ФЕНОЛА

Классификация и распространение в природе фенолов

Фенолами называются производные ароматических углеводородов, в которых один или несколько водородных атомов ароматического кольца замещены на гидроксильные группы. Если в составе молекулы гидроксилсодержащего соединения имеется ароматический радикал, а гидроксигруппа (ОН) не соединена с ним непосредственно, такие органические соединения относят к ароматическим спиртам. Например, в молекуле бензинового спирта группа ОН отделена от бензинового кольца метиленовым фрагментом CH_2 :

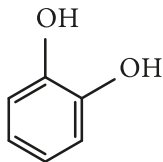


Фенол



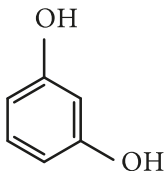
Бензиловый спирт

По числу гидроксильных групп в ароматическом кольце различают одно-, двух- и многоатомные фенолы. Для большинства фенолов и некоторых их гомологов используются тривиальные названия, принятые номенклатурой ИУПАС.



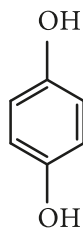
Пирокатехин

(1,2-дигидроксибензол)



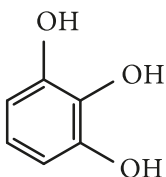
Резорцин

(1,3-дигидроксибензол)

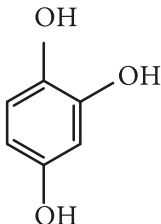


Гидрохинон

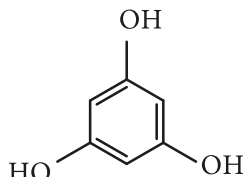
(1,4-дигидроксибензол)



Пирогаллол

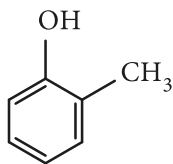


Оксигидрохинон

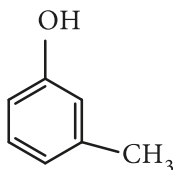


Флороглуцин

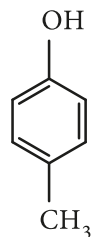
Из каменноугольной смолы выделены ближайшие гомологи фенола — *о*-, *м*-, *п*-метилфенолы, или крезолы:



о-Крезол



м-Крезол



п-Крезол

Фенол был обнаружен впервые в 1834 году в каменноугольном дегте, из которого получали светильный газ. Отсюда и происхождение его названия (от греч. *phaino* — освещать и лат. *ol[eum]* — масло). Водный раствор фенола называют *карболовой кислотой*.

Многие фенолы и их производные, такие как лигнинные компоненты древесины, дубильные вещества, пигменты представлены в растительном мире. Двухатомный фенол пирокатехин присутствует в листьях тополя и в шелухе лука. Производное пирогаллола *галловая кислота* найдена в виде сложных эфиров в коре дуба, в листьях чайного дерева, в герани.

Физические свойства фенолов

Фенол — твердое, бесцветное, низкоплавкое (температура плавления +42 °С), очень гигроскопичное вещество с характерным запахом «карболки». Запах фенола в воздухе ощущается даже при таких незначительных концентрациях, как 4 мг/м³. Фенолы образуют более прочные межмолекулярные связи и поэтому менее летучи, чем спирты. Фенол плохо растворим в воде (~8 %), на воздухе вследствие легкости окисления приобретает розово-бурую окраску, вызывает ожоги на коже.

Двух- и трехатомные фенолы — твердые кристаллические вещества; лучше растворяются в воде, чем фенол, из-за большего числа гидроксильных групп в молекуле; хорошо растворимы в полярных органических растворителях, менее летучи, чем сам фенол. Гидрохинон — кристаллическое вещество с температурой плавления 170 °С.

Строение молекулы фенола

Свойства фенолов в существенной степени отличаются от свойств других гидроксилсодержащих органических соединений — спиртов. Причина этого в электронном строении молекулы фенола, во взаимном влиянии как ароматического кольца на кислотно-основные свойства гидроксильной группы, так и самой гидроксильной группы на распределение электронной плотности в бензольном кольце.

Исследования строения молекул спирта и фенола методами рентгеноструктурного анализа показали: длина связи О–Н в молекуле фенола (0,097 нм) больше, чем в молекуле спирте (0,095 нм), а связь С–О, наоборот, в молекуле фенола короче (0,136 нм), чем в спирте (0,142 нм).

Таким образом, атом водорода гидроксильной группы в феноле более подвижен, легче отщепляется и замещается на металл. Кислотный характер атома водорода группы ОН, расположенной непосредственно при бензольном кольце, объясняется в первую очередь имеющимся *p*, π -сопряжением: обобществлением электронов бензольного кольца и неподеленной пары кислорода гидроксильной группы (рис. 5.1, а; эффект сопряжения (+*M*-эффект) отображен изогнутой стрелкой).

Большая склонность фенола к диссоциации с отрывом H^+ , в сравнении с таким же процессом для алифатического спирта, обусловлена и тем, что, в отличие от алкоголят-аниона, фенолят-анион стабилизирован за счет делокализации отрицательного заряда. Это представлено ниже соответствующими резонансными структурами:

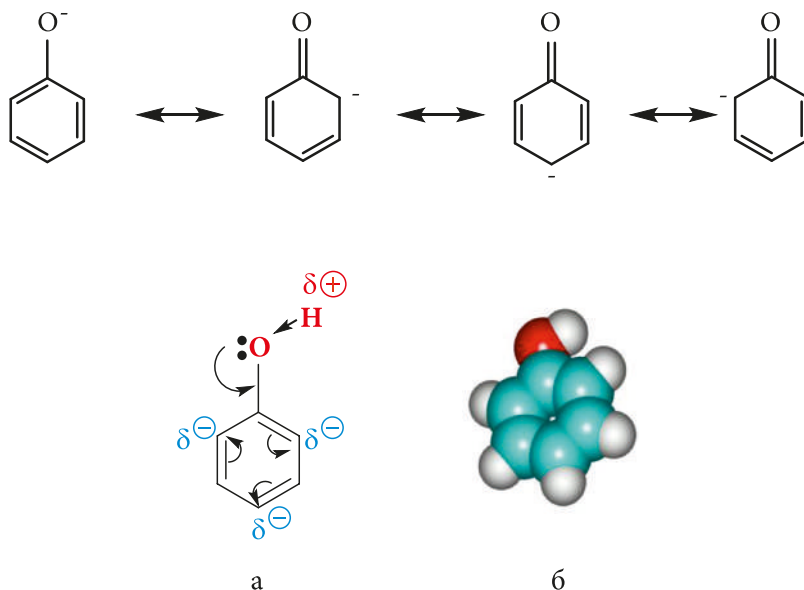


Рис. 5.1. Распределение электронной плотности в молекуле фенола (а) и масштабная модель этой молекулы (б)

Получение фенола

Фенол выделяют из продуктов переработки каменного угля. Как для получения алифатических спиртов исходным сырьем могут служить алкены, так для синтеза фенолов — ароматические углеводороды. Образование фенола при взаимодействии хлорбензола с гидроксидом натрия происходит в жестких условиях: при 300 °С и 250 атм.

Основным промышленным способом получения фенола является окисление изопропилбензола (*кумола*). В результате автокаталитического окисления (*автоокисление* — самопроизвольное окисление веществ кислородом воздуха) кислородом воздуха при температуре 100 °С кумол превращается в гидроперекись кумола, которая при нагревании с разбавленной серной кислотой разлагается, образуя наряду с фенолом другой необходимый для химической промышленности продукт — ацетон (на 1 кг фенола при кумольном методе синтеза образуется 0,6 кг ацетона). Метод жидкофазного окисления кумола открыт, разработан и внедрен в нашей стране в 1942 году группой отечественных химиков: Р. Ю. Удрисом, Б. Д. Кружаловым, М. С. Немцовым и П. Г. Сергеевым.

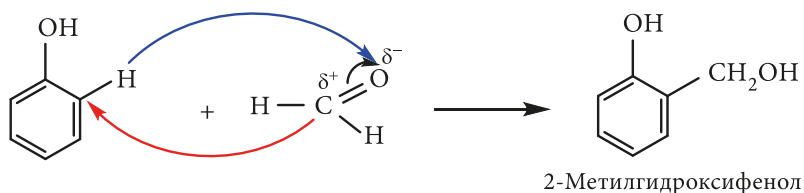
Другой способ получения фенола заключается в сплавлении солей (натриевых или калиевых) ароматических сульфокислот с твердой щелочью при температуре 300 °С.

Важным лабораторным методом синтеза фенолов является разложение солей диазония. При взаимодействии анилина ($C_6H_5NH_2$) с азотистой кислотой, получаемой из нитрита натрия и соляной кислоты, при температуре 0–4 °С, образуется *соль диазония*. Гидролиз этой соли и приведет к фенолу.

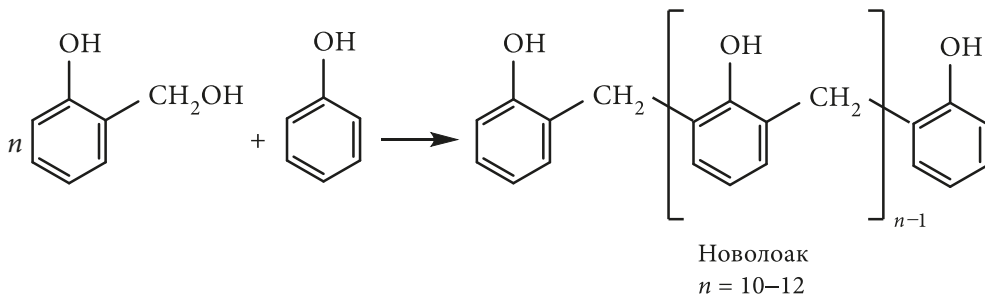
Применение фенола и синтеза на его основе

Фенол обладает антисептическим действием и применяется в виде 3%-ного раствора для дезинфекции. Значительные количества фенола требуются для производства синтетических волокон, лекарственных препаратов, красителей, пестицидов, пикриновой кислоты, моющих средств, фенолоформальдегидных смол.

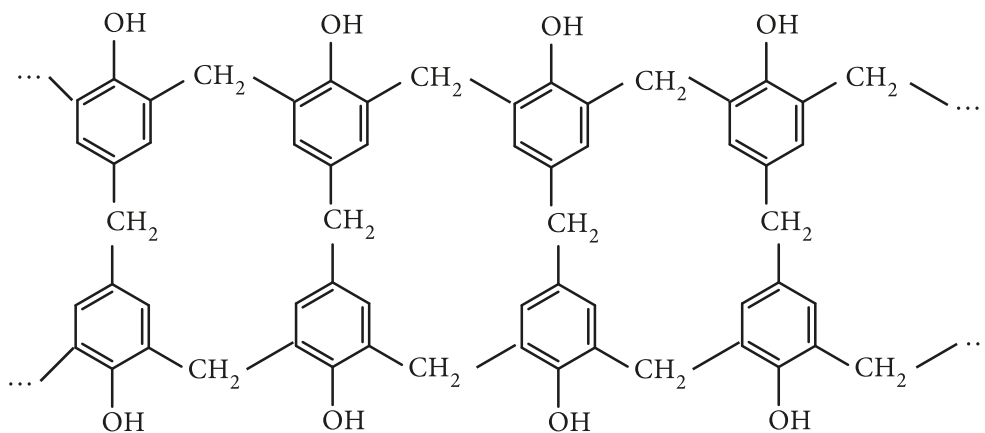
Механизм образования фенолоформальдегидных смол достаточно сложен. Первоначальный продукт реакции 2-метилгидроксифенол устойчив только в щелочной среде:



В нейтральной и кислой средах гидроксibenзиловые спирты, взаимодействуя друг с другом, вступают в реакцию поликонденсации. Если фенол взят в избытке, образуются низкомолекулярные смолы *новолаки*:



При некотором избытке формальдегида образуются продукты поликонденсации — *резолы*. Резолы с небольшой молекулярной массой (примерно 1000) используются в качестве клеев и лаков. При дальнейшем нагревании резолов до 130–150 °C происходит сшивка фенолоформальдегидных цепей с образованием *резита* — полимера сетчатой структуры:



Гидрохинон используется в качестве антиоксиданта и ингибитора полимеризации, входит в состав фотографических проявителей.

Двухатомный фенол *резорцин* при взаимодействии со фталевым ангидридом образует краситель бледно-зеленого цвета флуоресцеин. А конденсация самого фенола с фталевым ангидридом приводит к образованию хорошо известного кислотно-основного индикатора — фенолфталеина.

ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Напишите структурные формулы изомерных фенолов и ароматических спиртов состава C_7H_8O и назовите их.
2. Почему образование фенола из хлорбензола происходит в жестких условиях, а аналогичная реакция бензилхлорида со щелочью с получением бензилового спирта — в мягких условиях?
3. Предложите метод синтеза пирогаллола с использованием в качестве исходного сырья ацетилена и любых неорганических реагентов.
4. Предложите метод синтеза метилового эфира *o*-гидроксibenзилового спирта с использованием в качестве исходных соединений метана и любых неорганических реагентов; запишите уравнения соответствующих химических реакций и укажите условия, при которых они возможны.
5. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие синтезы:
 - а) уголь → фенолоформальдегидная смола;
 - б) метан → натриевая соль пикриновой кислоты;
 - в) *n*-гептан → *n*-крезол;
 - г) бензол → салициловая кислота (*o*-гидроксibenзойная кислота);
 - д) толуол → 2-метилциклогексанол-1.
 Приведите названия образующихся веществ и названия реакций.
 Укажите условия осуществления этих реакций.
6. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить синтезы:
 - а) пикриновой кислоты (2,4,6-тринитрофенол) из карбида кальция;
 - б) 2,4,6-трибромфенола из карбида алюминия;
 - в) фенолята натрия из этанола;
 - г) фенолоформальдегидной смолы из метанола.
7. В некотором органическом веществе массовые доли элементов углерода, водорода и кислорода составляют соответственно 65,45, 5,46 и 29,09 %. Выведите молекулярную формулу этого вещества и составьте структурные формулы трех его изомеров, соответствующих условию задачи. Дайте им названия.
8. Кумольный способ производства фенола включает две стадии: сначала кумол окисляют кислородом воздуха с образованием гидропероксида кумола, затем полученный продукт разлагают разбавленной серной кислотой. Выход гидропероксида составляет 89 % от теоретически возможного, а выход фенола на второй стадии — 70 %. Запишите уравнения реакций кумольного метода синтеза фенола и рассчитайте, какая масса кумола потребуется для получения 1 т фенола. Какой еще ценный продукт образуется в результате разложения гидропероксида кумола?

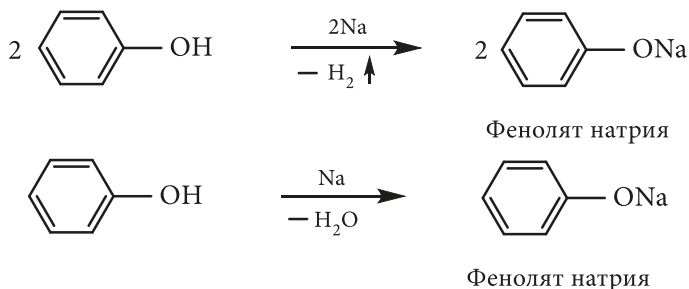
§ 33. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФЕНОЛА

*Реакции за счет гидроксигруппы***1. Кислотные свойства фенола**

В водном растворе молекула фенола, хоть и незначительно, но диссоциирует на фенолят-ион и катион водорода:

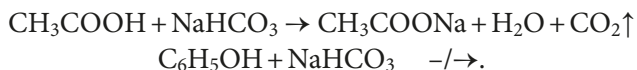


Кислотность фенола существенно выше, чем у алифатических и ароматических спиртов, и проявляется не только во взаимодействии с активными металлами с выделением водорода, но и в реакции со щелочью:



По кислотным свойствам фенол превосходит этанол в 10^6 раз.

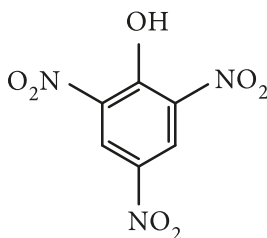
Казалось бы, фенол — сильнейшая кислота. Однако во столько же раз фенол по кислотности уступает уксусной кислоте (подробнее о свойствах органических кислот мы узнаем позднее, однако хорошо известно, что карбоновые кислоты — слабые электролиты, значительно слабее серной, азотной и соляной кислот). В отличие от карбоновых кислот фенол не может вытеснить угольную кислоту из ее солей:



Значит, фенол по кислотным свойствам уступает и угольной кислоте. Прекрасно растворяясь в водных растворах щелочей, он фактически не растворяется в водном растворе гидрокарбоната натрия. На этом основан метод отделения фенолов от карбоновых кислот.

Введение заместителей в ароматическое кольцо влияет на кислотные свойства фенолов: электронодонорные заместители их незначительно снижают, а акцепторные существенно увеличивают. Например, если в ароматическое кольцо в *пара*-положение по отношению к гидроксильной группе ввести ак-

цепторный заместитель — нитрогруппу, то кислотность образующегося *п*-нитрофенола в сравнении с незамещенным фенолом возрастет на два порядка. А 2,4,6-тринитрофенол (пикриновая кислота), в котором нитрогруппы занимают еще и оба *орто*-положения, является сильнейшей кислотой, константа кислотности которой на девять порядков превышает соответствующую величину для фенола:

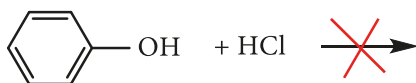


Пикриновая кислота

Сравним кислотность фенола и енола — непредельного спирта, в молекуле которого группа OH соединена так же, как и в случае фенола, с атомом углерода в sp^2 -гибридном состоянии. Кислотность атома водорода OH-группы в еноле будет выражена слабее, чем в феноле, но сильнее, чем в алифатическом насыщенном спирте.

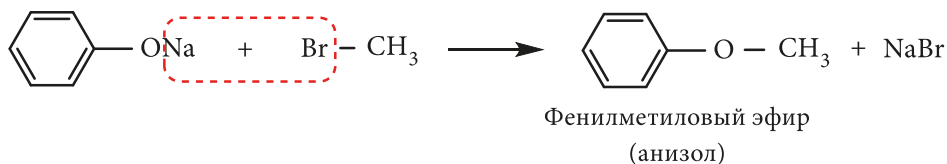
2. Основные свойства фенолов

В отличие от спиртов фенол фактически не реагирует с галогеноводородными кислотами:



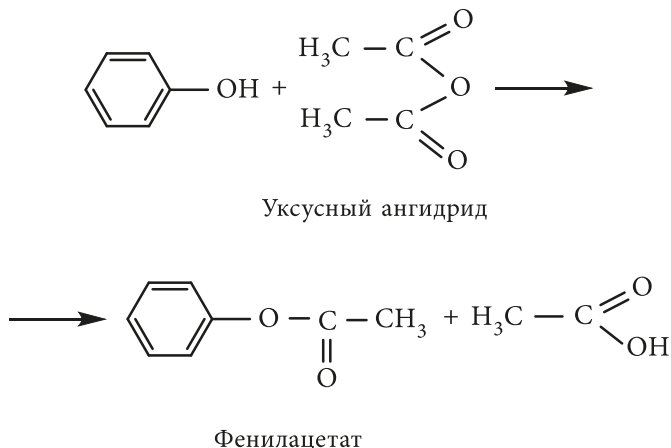
3. Образование простых эфиров

В щелочной среде фенолы превращаются в фенолят-ионы, обладающие высокой нуклеофильностью. Взаимодействие фенолятов с алкилгалогенидами позволяет синтезировать простые эфиры смешанного типа, молекулы которых содержат ароматический и алифатический радикалы:



4. Образование сложных эфиров (ацилирование фенола)

Гидроксильная группа фенолов может ацилироваться с участием ангидридов или галогенангидридов карбоновых кислот:



Реакция ускоряется как кислотами, так и основаниями.

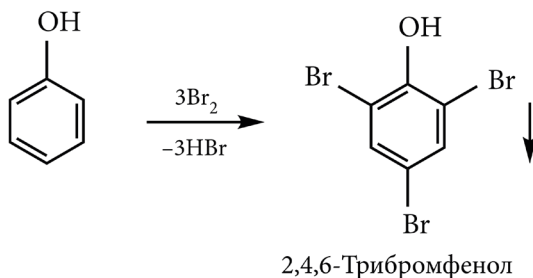
Реакции фенола за счет бензольного кольца.

Теперь рассмотрим реакции электрофильного замещения S_E .

Гидроксильная группа является донорным заместителем, активирующим бензольное кольцо в реакциях электрофильного замещения и ориентирующим новый заместитель сразу в *орто*- и *пара*-положения.

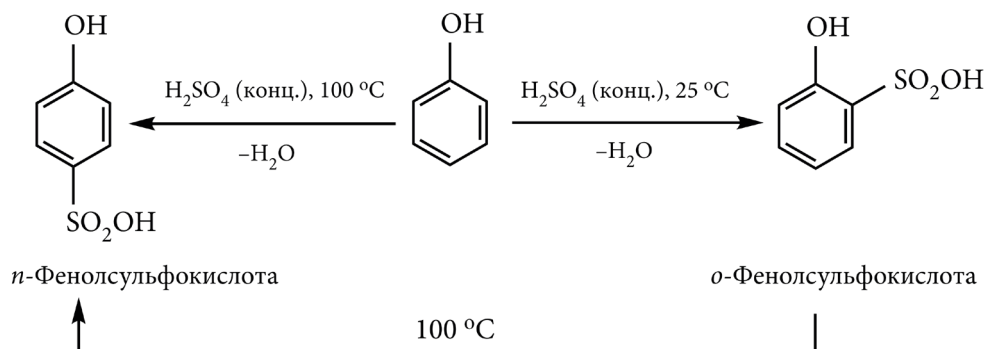
1. Бромирование фенола

Фенол значительно легче вступает в реакции электрофильного замещения, чем бензол. Бромирование фенола не требует наличия катализатора, идет с количественным выходом, в мягких условиях (взаимодействие с бромной водой при комнатной температуре) и образованием трибромпроизводного:

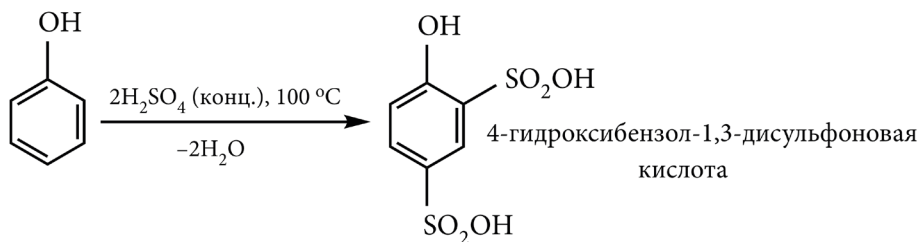


2. Сульфирование фенола

Строение и выход получающегося продукта сульфирования зависят от температуры реакции, времени ее проведения и количества сульфировующего реагента. Если фенол сульфировать при комнатной температуре, образуется преимущественно кинетически контролируемый продукт — 2-гидроксibenзолсульфоновая кислота. Нагревание до 100 °С приводит к получению термодинамически контролируемого продукта — *пара*-изомера — 4-гидроксibenзолсульфоновой кислоты:

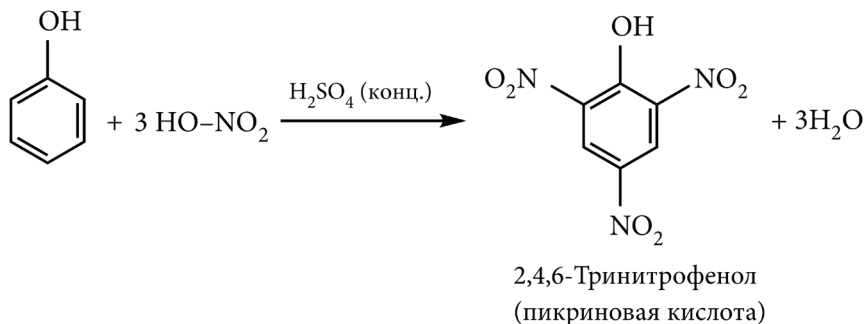


Сульфирование с использованием избытка концентрированной серной кислоты при нагревании приводит к образованию дизамещенного фенола — 4-гидроксibenзол-1,3-дисульфоновой кислоты:



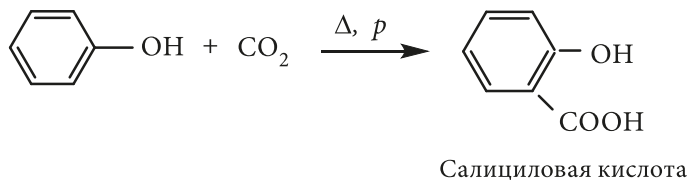
3. Нитрование фенола

Фенолы очень легко вступают в реакцию нитрования 20%-ной азотной кислотой:

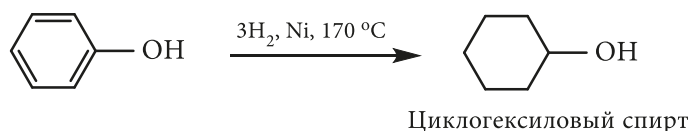


4. Получение салициловой кислоты

В 1860 году Кольбе разработал метод получения салициловой кислоты под давлением при температуре 180–200 °С:



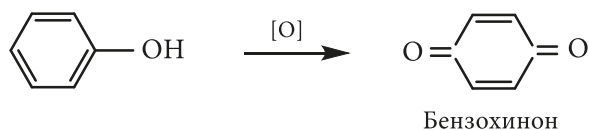
5. Гидрирование фенола



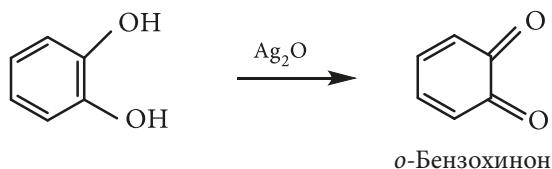
Продукт этой реакции является растворителем масел, восков, полимеров и красителей.

6. Окисление фенолов

Уже при стоянии на воздухе фенолы приобретают розовую или розово-бурю окраску вследствие легкости их окисления. Если в качестве окислителя использовать хромовую смесь, наряду с другими продуктами образуется кристаллическое вещество желтого цвета — бензохинон:



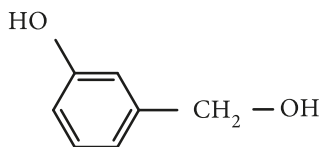
Многоатомные фенолы с *орто*- и *пара*-расположением групп OH окисляются легче, чем сам фенол, давая соответственно *о*- и *п*-бензохиноны, например:



Качественной реакцией, позволяющей обнаружить фенольный гидроксил, является взаимодействие с раствором хлорида железа(III). Для незамещенного фенола, резорцина и α -нафтола наблюдается появление характерного фиолетового окрашивания, для пирокатехина и β -нафтола — зеленого окрашивания; для флороглюцина, гидрохинона, *o*-крезола образующийся комплекс имеет голубой цвет.

ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Как влияет характер заместителей в бензольном кольце на кислотные свойства фенола? Приведите примеры соответствующих реакций.
2. Известно, что фенол и алкилфенолы растворяются в водных растворах щелочей и не способны растворяться в растворе карбоната натрия. В то же время нитро- и полинитрофенолы растворяются не только в растворе карбоната натрия, но и гидрокарбоната натрия. Дайте объяснение этим фактам.
3. Как различить следующие соединения: гексен-1, гексин-1, гексанол-1, гексан, фенол (водный раствор)?
4. Как *m*-гидроксиметилфенол будет взаимодействовать: а) с натрием; б) гидроксидом натрия; в) бромоводородом; г) метанолом? Напишите уравнения соответствующих реакций.



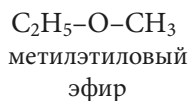
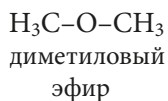
m-Гидроксиметилфенол

5. Смесь фенола и *o*-крезола массой 310 г подвергли гидрированию в жестких условиях над никелевым катализатором. В результате образовалась смесь спиртов массой 328 г. Вычислите массовую долю фенола в исходной смеси.

§ 34. ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ

Общие сведения о простых эфирах

Простыми эфирами называются органические соединения, в молекулах которых два углеводородных радикала соединены между собой атомом кислорода. Общая формула простых эфиров — R^1-O-R^2 :

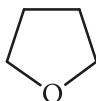


Простые эфиры могут быть подразделены на алифатические, ароматические и эфиры смешанного ряда. Особо выделяют циклические эфиры, в молекулах которых в качестве радикала выступают соединенные между собой метиленовые группы.

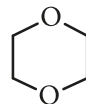
Циклические эфиры являются гетероциклическими (греч. *heteros* — чужой) соединениями. В их молекулах в составе цикла наряду с углеродными атомами имеется атом (атомы) кислорода. Важнейшими из циклических эфиров, являются этиленоксид, или оксиран, тетрагидрофуран и 1,4-диоксан:



Этиленоксид

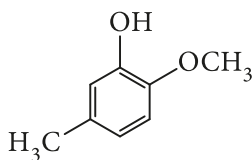


Тетрагидрофуран

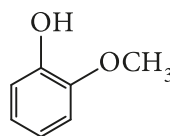


1,4-Диоксан

В природе чаще всего встречаются простые эфиры фенолов. При перегонке дегтя выделяют так называемое фенольное масло, основными компонентами которого являются *креозол* и *гваякол*:



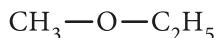
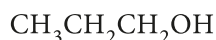
Креозол



Гваякол

Последний был также извлечен из смолы гваякового дерева, за что и получил свое название. Было установлено, что он способен поражать туберкулезную палочку. А в гвоздичном масле и в масле мускатного ореха обнаружены изомерные эфиры, различающиеся лишь расположением двойной связи в боковой цепи ароматического кольца. Они используются в парфюмерии в качестве душистых добавок.

Простые эфиры изомерны одноатомным алифатическим спиртам, например

Метилэтиловый
эфир

Пропанол-1

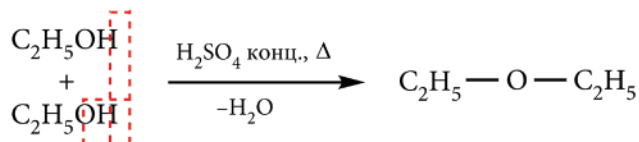
Получение простых эфиров

А. Главный метод синтеза простых эфиров — взаимодействие алкилгалогенидов со спиртами или с алкоголятами натрия или калия (*реакция Вильямсона* (Alexander William Williamson)). Из этилата натрия и метилиодида образуется метилэтиловый эфир:

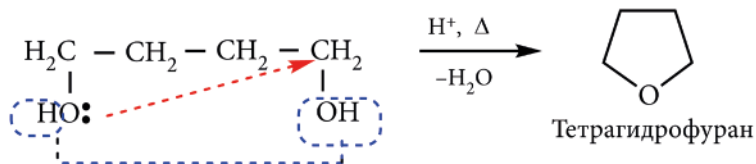


Использование в реакции Вильямсона вторичных и третичных спиртов приводит к меньшим выходам простых эфиров из-за проходящей конкурентной реакции дегидрогалогенирования с образованием алкенов.

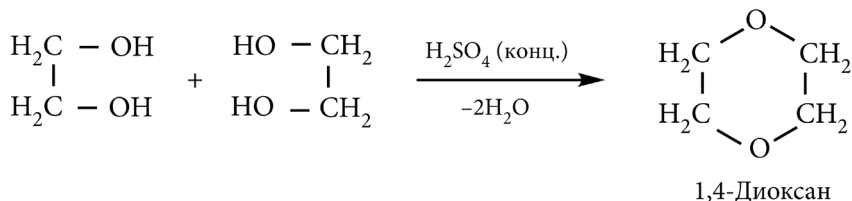
Б. Простые эфиры образуются в результате межмолекулярной дегидратации спиртов при температуре ниже 140 °С:



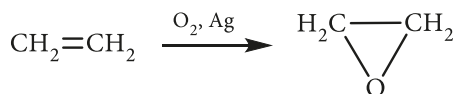
В этих условиях 1,4-диолы подвергаются *внутримолекулярной дегидратации* с образованием тетрагидрофурана и его гомологов:



Из этиленгликоля в процессе *межмолекулярной дегидратации* получают циклический эфир 1,4-диоксан:



3. Простой циклический эфир *этиленоксид* получают окислением этилена кислородом воздуха в присутствии металлического серебра:



Физические свойства простых эфиров

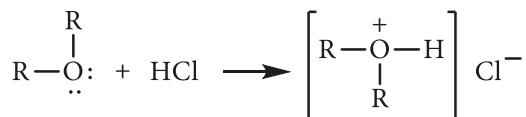
Простые эфиры существенно отличаются по физическим свойствам от изомерных спиртов. Температуры кипения эфиров значительно ниже, чем у спиртов с близкой молекулярной массой, поскольку в случае простых эфиров отсутствуют межмолекулярные водородные связи, характерные для спиртов.

Например, диметиловый эфир $\text{CH}_3\text{--O--CH}_3$ является газом, кипящим при $-24,9^\circ\text{C}$, а этанол (почти с такой же молекулярной массой) — жидкостью, кипящей при $+78^\circ\text{C}$. В этом отношении простые эфиры близки к предельным углеводородам: гептан C_7H_{16} и метилпентильный эфир $\text{CH}_3\text{--O--C}_5\text{H}_{11}$, имеющие близкие значения молекулярных масс (100 и 102 соответственно), кипят примерно при одинаковой температуре (98 и 100°C). При этом растворимость в воде изомерных спиртов и эфиров различается не столь существенно, так как оба класса соединений способны образовывать водородные связи с молекулами воды:

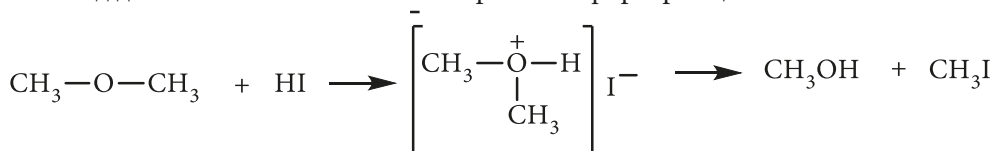


Химические свойства простых эфиров

Простые эфиры — малореакционноспособные органические соединения. Их чаще используют в качестве среды для проведения реакции, нежели в качестве реагентов. Главной особенностью химического поведения простых эфиров является их склонность к комплексообразованию с электронодефицитными агентами с образованием оксониевых солей:

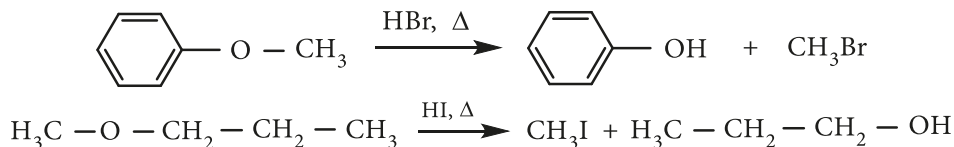


Под действием сильных кислот простые эфиры расщепляются:

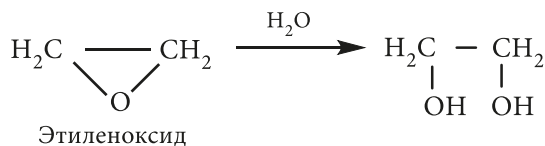


Реакция также проходит через промежуточное образование оксониевых солей. Наличие акцепторных заместителей (например, атомов фтора или фенильных групп) приводит к заметному снижению основных свойств простых эфиров.

Полностью фторированные эфиры уже не образуют оксониевых солей. Устойчив к действию минеральных кислот и дифениловый эфир. Он не претерпевает расщепления, свойственного простым эфирам с алкильными заместителями. В алкилариловых эфирах — простых эфирах смешанного типа — под действием галогеноводородных кислот всегда разрывается связь O–R (R — алкильный радикал):



Этиленоксид, в отличие от обычных эфиров, является чрезвычайно реакционноспособным соединением благодаря значительному угловому напряжению трехчленного цикла. При взаимодействии этиленоксида с водой в присутствии кислоты образуется этиленгликоль:



Важнейшие представители простых эфиров

Диэтиловый эфир, $\text{C}_2\text{H}_5\text{—O—C}_2\text{H}_5$ («серный эфир»; в XVI веке его получали нагреванием этанола с концентрированной серной кислотой: ранее считалось, что образовавшийся эфир содержит серу), — при обычных условиях бесцветная, легковоспламеняющаяся жидкость с характерным сладковатым запахом и температурой кипения ниже нормальной температуры человеческого тела ($+34,5^\circ\text{C}$). Он чрезвычайно легко испаряется, отсюда и первоначальное название *spiritus aetherene*, что по-латыни означает «эфирный дух». Само же слово «эфир» происходит от греческого *aither*.

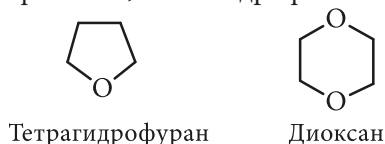
Используют его в качестве растворителя и экстрагента. Если эфир простоят значительное время на свету, то в результате процесса автоокисления в нем могут образовываться пероксиды. Диэтиловый эфир, применяемый для экстракции — извлечения органических веществ из водных растворов, — не должен содержать опасных пероксидов.

Простые виниловые эфиры $\text{CH}_2=\text{CH—O—R}$ (в отличие от винилового спирта) вполне устойчивы.

Этиленоксид — циклический простой эфир, представляющий собой бесцветный газ с температурой кипения $10,7^\circ\text{C}$ и характерным эфирным запахом, горючий, обладающий канцерогенными свойствами. Используется для полу-

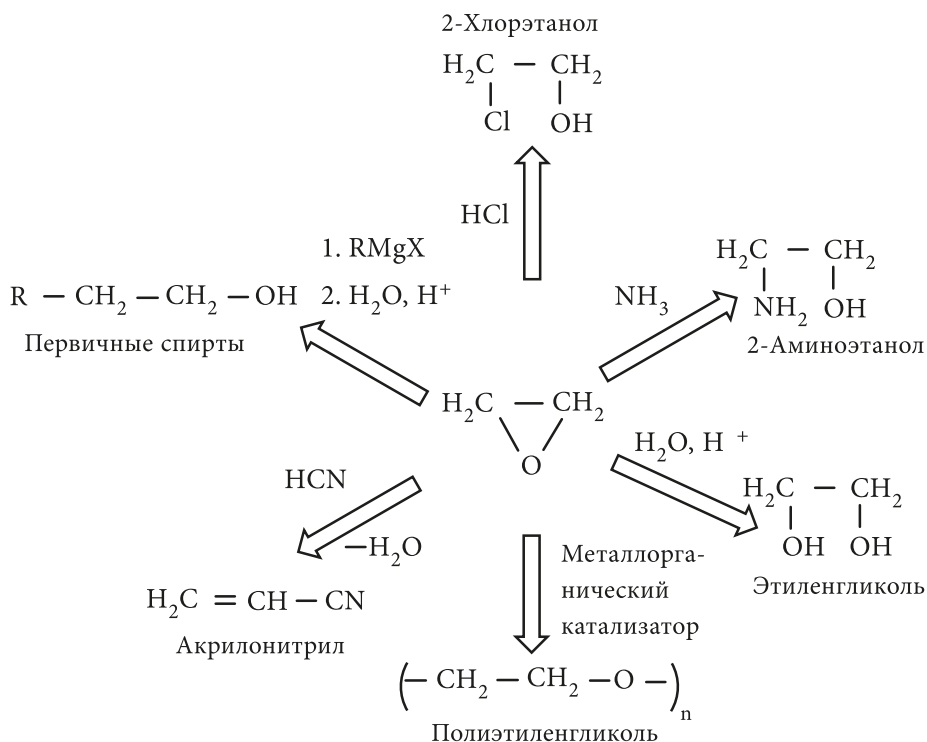
чения антифриза — этиленгликоля, также применяется в качестве добавки для стабилизации нитроцеллюлозы и нитроглицерина.

Отличительной особенностью другого простого циклического эфира — *тетрагидрофурана* (ТГФ) — является его склонность координироваться с катионами металлов. ТГФ — незаменимый растворитель при осуществлении многих ионных реакций. Циклический эфир *1,4-диоксан* обладает уникальной для подобных соединений способностью смешиваться с водой, эфиром, бензолом, проявляя как гидрофильные, так и гидрофобные свойства:



Синтезы на основе этиленоксида

На основе этиленоксида в промышленных масштабах получают органические соединения различных классов, которые далее можно использовать в качестве растворителей, антифризов, мономеров для синтеза волокон, исходного сырья для получения лекарственных препаратов, пластмасс и т. д. Многие из перечисленных направлений синтеза на основе этиленоксида представлены на следующей схеме:



ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Чем объясняются низкие температуры кипения простых эфиров по сравнению со спиртами?
2. В трех неподписанных пробирках находятся бензиловый спирт ($C_6H_5CH_2OH$), *n*-крезол ($CH_3C_6H_4OH$) и анизол ($C_6H_5OCH_3$). К каким классам органических веществ относятся эти соединения? Как их различить, используя не более двух реактивов?
3. Какие продукты могут образоваться при нагревании смеси этанола и пропанола-1 с концентрированной серной кислотой. Напишите уравнения химических реакций и дайте названия образующимся продуктам.
4. Предложите метод синтеза бензилэтилового эфира ($C_6H_5CH_2-O-C_2H_5$) с использованием в качестве исходных соединений бензола, этанола и любых неорганических реагентов.
5. Известно, что в результате окисления толуола сернокислым раствором перманганата калия при нагревании образуется бензойная кислота. При введении в реакционную систему незначительных количеств дибензо-18-крауна-6 реакция проходит в более мягких условиях и выход бензойной кислоты возрастает. Как вы можете это объяснить?
6. Напишите структурную формулу соединения состава $C_4H_{10}O$, если известно, что оно реагирует с металлическим натрием с выделением водорода, при окислении образует альдегид, а в результате взаимодействия с концентрированной серной кислотой при нагревании образует алкен с разветвленным углеродным скелетом. Какие изомерные структуры этого соединения не удовлетворяют указанным условиям? Свой ответ аргументируйте.
7. В некотором органическом веществе массовые доли элементов углерода, водорода и кислорода составляют соответственно 78,5, 6,54 и 14,95 %. Выведите молекулярную формулу этого вещества и составьте структурные формулы четырех его изомеров, отвечающих условию задачи. Дайте им названия. Какие из этих изомеров будут реагировать с раствором хлорида железа(III)?

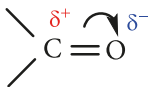
ГЛАВА 6

Карбонильные соединения. Альдегиды и кетоны

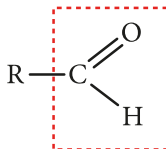
§ 35. АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ: КЛАССИФИКАЦИЯ, НОМЕНКЛАТУРА, ИЗОМЕРИЯ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Общие сведения о карбонильных соединениях

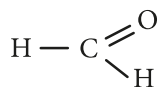
Название «карбонильные соединения» объединяет класс альдегидов и кетонов, в молекулах которых присутствует поляризованная карбонильная группа



В молекулах альдегидов эта группа соединена с углеводородным радикалом и атомом водорода:

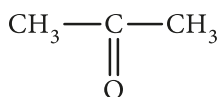
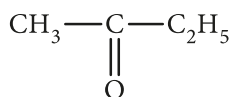


Исключение составляет простейший представитель альдегидов — муравьиный альдегид, или формальдегид, где карбонильная группа соединена с двумя атомами водорода:



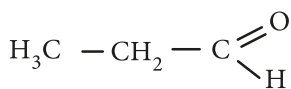
Формальдегид

В кетонах карбонильная группа соединена с двумя радикалами, одинаковыми или разными:

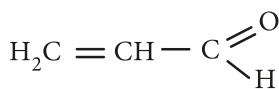
Диметилкетон
(ацетон)

Метилэтилкетон

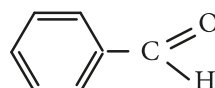
В зависимости от природы углеводородных радикалов альдегиды и кетоны могут быть подразделены на алифатические и ароматические, предельные и непредельные:

Предельный

Пропионовый альдегид

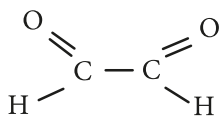
Непредельный

Акролеин

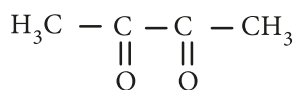
Ароматический

Бензальдегид

Если в молекулах альдегидов или кетонов содержатся две карбонильные группы, то такие соединения являются диальдегидами или дикетонами соответственно. Например, глиоксаль является диальдегидом, а диацетил — дикетоном:

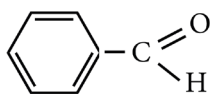


Глиоксаль

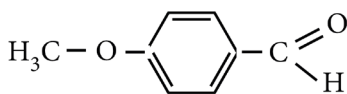


Диацетил

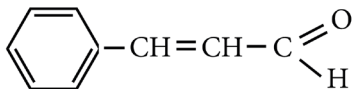
Высшие непредельные или ароматические альдегиды и кетоны входят в состав эфирных масел и содержатся во многих цветах, фруктах, плодах, душистых и пряных растениях. В миндале и его производных обнаружен бензальдегид. В эфирном масле аниса, акации, укропа, боярышника доминирует среди других «пахнущих» компонентов анисовый альдегид. При обработке перегретым паром коры дерева корицы выделяют характерно пахнущий кориичный альдегид.



Бензальдегид



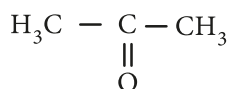
Анисовый альдегид



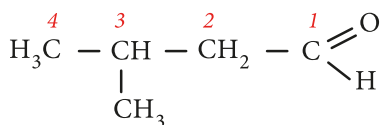
Коричный альдегид

Гомологический ряд альдегидов и кетонов

Альдегиды и кетоны образуют свои гомологические ряды, имея одинаковую общую формулу $C_nH_{2n}O$, т. е. альдегиды и кетоны изомерны друг другу. Гомологический ряд альдегидов открывает формальдегид, а ряд кетонов — ацетон, в молекуле которого три углеродных атома:



Названия альдегидов по номенклатуре IUPAC составляются из названия соответствующего алкана (выбирается самая длинная цепочка, включающая карбонильную группу) с прибавлением суффикса «-аль» (табл. 6.1). Карбонильному углеродному атому присваивается номер 1:

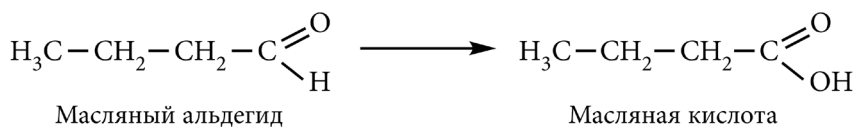
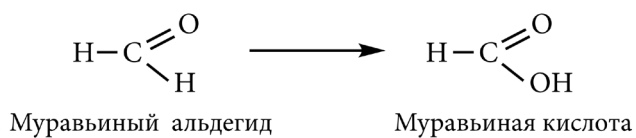


3-Метилбутаналь

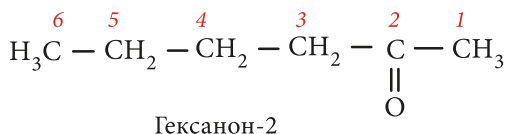
Если альдегид содержит две альдегидные группы, как, например, в случае глиоксаля, то перед суффиксом «-аль» ставится приставка «ди-»: название глиоксаля по номенклатуре IUPAC — *этандиаль*. Наряду с номенклатурой IUPAC используется и тривиальная номенклатура альдегидов: их называют исходя из наименований соответствующих кислот, в которые они превращаются при окислении. Так, альдегид, при окислении которого образуется муравьиная кислота, называют муравьиным, а если при окислении альдегида образуется масляная кислота, то и соответствующий альдегид называют масляным:

Таблица 6.1. Гомологический ряд альдегидов

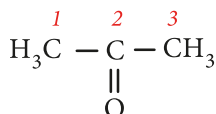
Молекулярная формула $C_nH_{2n}O$	Структурная формула	Название по IUPAC	Тривиальное название
CH_2O	$\begin{array}{c} O \\ // \\ H-C \\ \backslash \\ H \end{array}$	Метаналь	Муравьиный альдегид, формальдегид
C_2H_4O	$\begin{array}{c} O \\ // \\ CH_3-C \\ \backslash \\ H \end{array}$	Этаналь	Уксусный альдегид, ацетальдегид
C_3H_6O	$\begin{array}{c} O \\ // \\ CH_3-CH_2-C \\ \backslash \\ H \end{array}$	Пропаналь	Пропионовый альдегид
C_4H_8O	$\begin{array}{c} O \\ // \\ CH_3-(CH_2)_2-C \\ \backslash \\ H \end{array}$	Бутаналь	Масляный альдегид, бутиральдегид
$C_5H_{10}O$	$\begin{array}{c} O \\ // \\ CH_3-(CH_2)_3-C \\ \backslash \\ H \end{array}$	Пентаналь	Валериановый альдегид
$C_6H_{12}O$	$\begin{array}{c} O \\ // \\ CH_3-(CH_2)_4-C \\ \backslash \\ H \end{array}$	Гексаналь	Капроновый альдегид



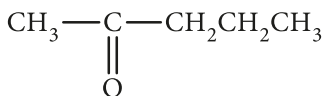
Основой названия *кетонов* по номенклатуре IUPAC является название алкана, которому по числу углеродных атомов соответствует самая длинная цепочка молекулы кетона, включающая группу C=O, с прибавлением суффикса «-он». Нумерация цепи начинается с того конца, к которому ближе расположена карбонильная группа:



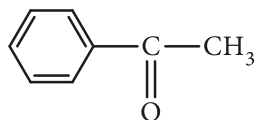
В названии любого кетона указывается положение карбонильной группы; исключение составляют пропанон и бутанон, поскольку правила нумерации однозначно определяют ее положение (т.е. пропанон может быть только пропаном-2):



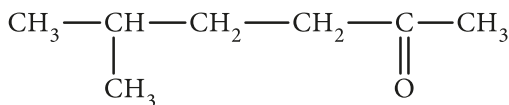
По рациональной номенклатуре указываются названия алкильных или арильных радикалов с прибавлением слова «кетон», например:



Пентанон-2
метилпропилкетон



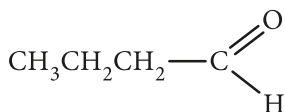
Ацетофенон
метилфенилкетон



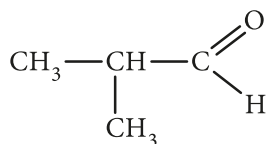
5-Метилгексанон-2
изопентилметилкетон

Изомерия альдегидов и кетонов

Поскольку альдегидная группа расположена всегда в начале углеродной цепи, для альдегидов характерна изомерия этой цепи, но отсутствует вид изомерии, обусловленный различным положением функциональной группы.



Бутаналь
(масляный альдегид)



2-Метилпропаналь
(изомасляный альдегид)

Для кетонов характерна изомерия как углеродной цепи, так и положения в ней функциональной карбонильной группы.

Физические свойства альдегидов и кетонов

Низшие алифатические альдегиды и кетоны при обычных условиях — жидкости (за исключением формальдегида). Первый член гомологического ряда альдегидов, формальдегид, — газ с температурой кипения $-19,2^\circ\text{C}$ и резким характерным запахом. Формальдегид токсичен. Попадая в кровь, он уплотняет клеточную мембрану эритроцита настолько, что она перестает работать, а ведь именно эритроциты снабжают клетки кислородом.

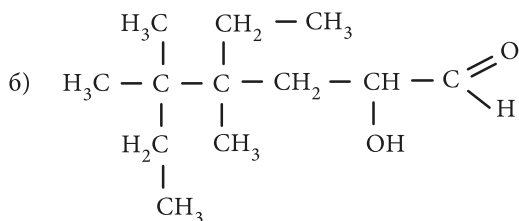
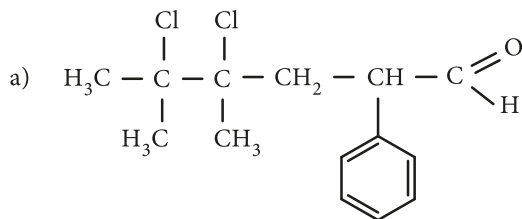
В отличие от спиртов альдегиды и кетоны не способны к образованию межмолекулярных водородных связей. Поэтому карбонильные соединения имеют меньшие температуры кипения и плавления, чем спирты с соответствующей молекулярной массой. При этом карбонильная группа молекул альдегидов и кетонов может участвовать в образовании межмолекулярных водородных связей с молекулами воды, однако прочность этих связей значительно меньше, чем у спиртов. Температуры кипения альдегидов и кетонов с нормальным строением цепи выше, чем у изомерных соединений с разветвленным углеродным скелетом.

Формальдегид, ацетальдегид и ацетон хорошо растворимы в воде. Увеличение числа углеродных атомов в углеводородном радикале приводит к снижению растворимости алифатических альдегидов и кетонов. Ароматические карбонильные соединения плохо растворимы в воде. Отличительной чертой многих альдегидов и кетонов является их запах. Низшие альдегиды обладают удушливым запахом, хотя при сильном разведении запах становится приятным и напоминает запах плодов.

ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Даны молекулярные формулы веществ: $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, CH_2O , $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$, $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$. Выберите из них формулы предельных карбонильных соединений, напишите структуры всех возможных изомеров и назовите их по номенклатуре IUPAC.

2. Составьте структурную формулу 2,2-диметилбутаналь. Напишите его молекулярную формулу и приведите по три изомера из класса альдегидов и кетонов. Назовите все соединения.
3. Диацетил — желто-зеленая жидкость с сильным запахом топленого масла. Его название по международной номенклатуре — бутандион-2,3. Напишите структурную формулу диацетила и составьте формулы его изомеров, указав, к каким классам органических веществ они относятся.
4. Дайте названия альдегидам, формулы которых приведены ниже:



Составьте формулы одного изомера к каждому из этих альдегидов и дайте им названия.

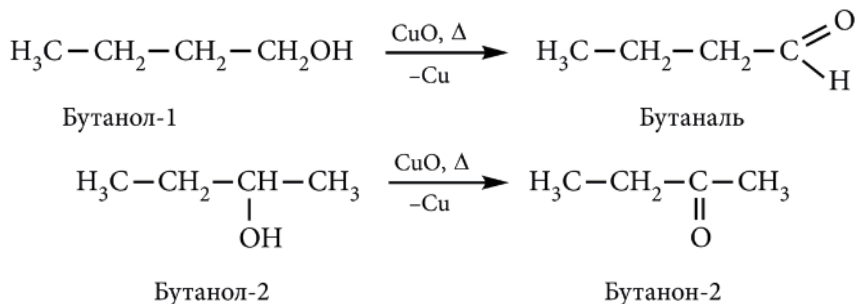
5. Из данного перечня веществ выберите те, между молекулами которых возможно образование водородных связей: этаналь, этанол, этановая кислота, этан, 2-гидроксиэтаналь, этилен, ацетилен.
6. По данным элементного анализа, органическое вещество содержит 62,0 % углерода, и 10,4 % водорода. При его горении образуются только углекислый газ и вода. Химический анализ показывает наличие в молекуле этого соединения одной карбонильной группы. Напишите структурные формулы возможных изомеров этого вещества и назовите их.
7. Анализ органического вещества показал наличие в нем карбонильной группы и установил молекулярную массу, равную 72 г/моль. При сжигании 0,288 г этого вещества образовалось 0,704 г оксида углерода(IV) и 0,288 г воды. Определите молекулярную формулу вещества, составьте структурные формулы всех возможных изомеров и дайте им названия.

§ 36. ПОЛУЧЕНИЕ АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ. СТРОЕНИЕ КАРБОНИЛЬНОЙ ГРУППЫ

Получение альдегидов

1. Окисление спиртов

Первичные спирты при окислении образуют альдегиды, а вторичные — кетоны. Так, при окислении бутанола-1 образуется бутаналь, а при окислении бутанола-2 — бутанон:



В качестве окислителей используют обычно оксид меди(II), дихромат калия в серной кислоте, оксид хрома(VI). При окислении первичных спиртов более сильными окислителями (перманганат калия в серной кислоте) образуются соответствующие карбоновые кислоты.

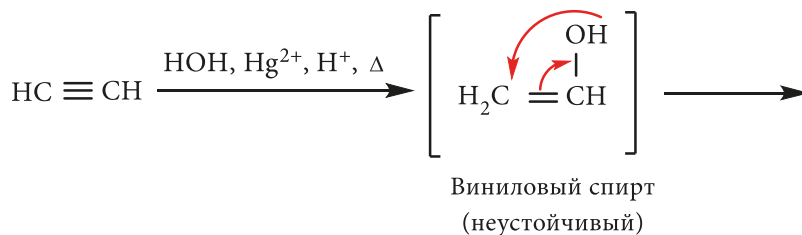
2. Окисление толуола оксидом хрома(VI)

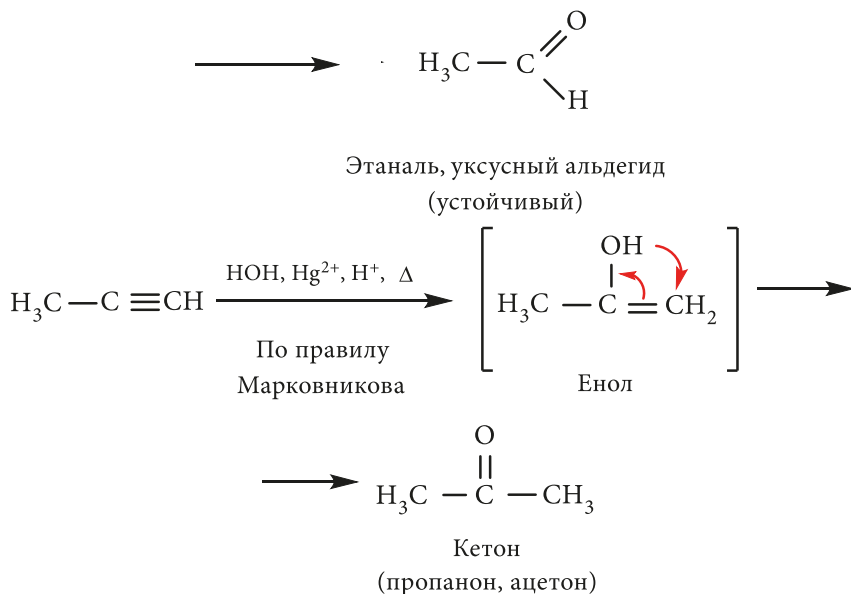
Ароматический альдегид — бензальдегид — может быть получен окислением толуола оксидом хрома(VI) в уксусной кислоте:



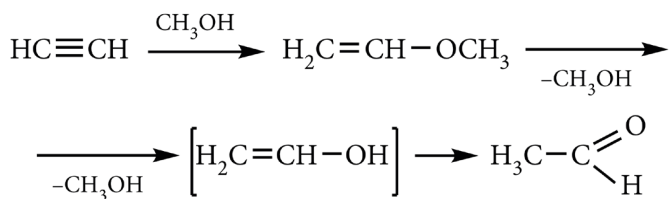
3. Гидратация ацетилена и его гомологов (*реакция Кучерова*)

При гидратации ацетилена образуется уксусный альдегид, при гидратации гомологов ацетилена — кетоны:



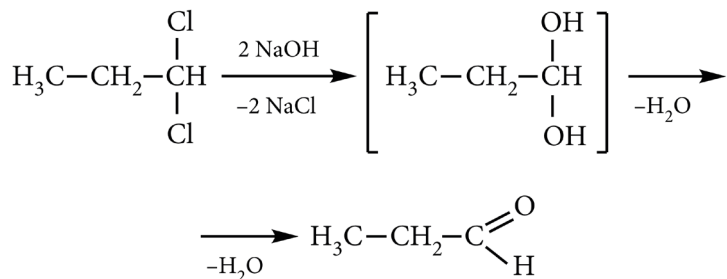


В основе другого метода синтеза уксусного альдегида, не требующего использования солей ртути, лежит следующая реакция:



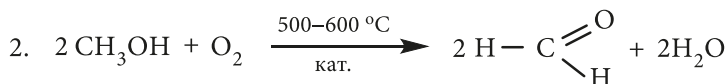
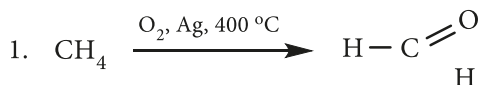
4. Гидролиз геминальных дигалогенопроизводных углеводов

При гидролизе таких дигалогеналканов образуются неустойчивые диолы, претерпевающие самопроизвольную дегидратацию с образованием альдегидов, если группы OH расположены у концевой углеродного атома:

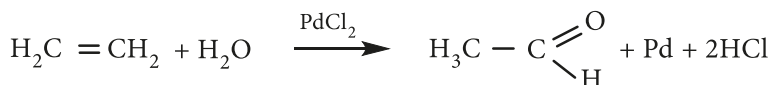


Получение важнейших карбонильных соединений

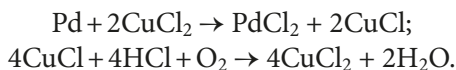
Формальдегид в промышленности получают окислением метана кислородом воздуха при высоких температурах с участием в качестве катализатора металлического серебра либо высокотемпературным окислением метанола с использованием железо-молибденовых катализаторов:



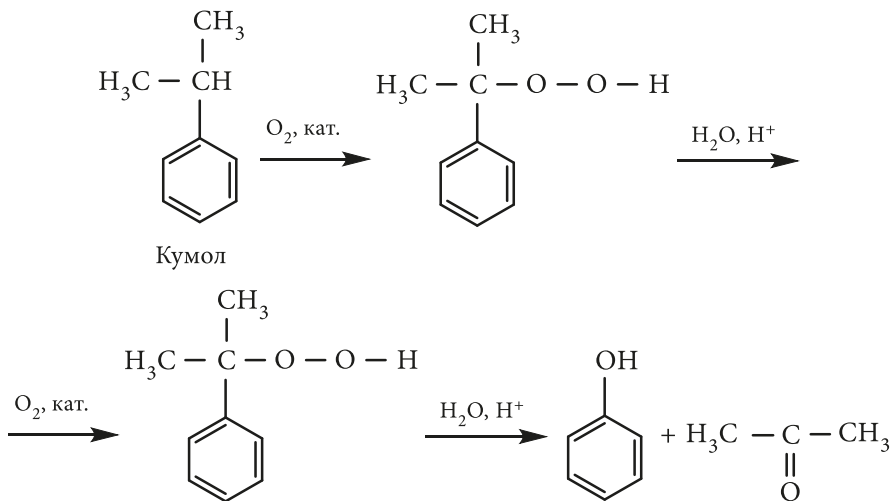
Уксусный альдегид в промышленности можно получить окислением этилена кислородом в присутствии водных растворов солей меди и палладия:



Для регенерации хлорида палладия используется хлорид меди(II):

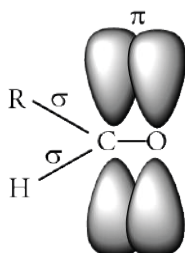


Ацетон (наряду с фенолом) получается при окислении кумола (изопропилбензола) кислородом воздуха:

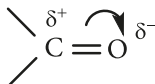


Строение карбонильной группы

Атом углерода в карбонильной группе находится в состоянии sp^2 -гибридизации. Он образует три σ -связи с тремя соседними атомами (кислородом, углеродом и водородом) в молекуле альдегида и три σ -связи (с двумя атомами углерода и атомом кислорода) в молекуле кетона; π -электронная плотность в карбонильной группе смещена от атома углерода к атому кислорода. За счет перекрывания негибридизованной p -орбитали атома углерода и p -орбитали кислородного атома между ними образуется π -связь:



В результате на атоме углерода образуется частичный положительный заряд (δ^+), а на атоме кислорода — частичный отрицательный (δ^-).



Таким образом, карбонильная группа в альдегидах и кетонах поляризована, что следует также из сравнения дипольных моментов связей C—O (1,6 D) и C=O (3,2 D). Это в значительной степени и определяет общие химические свойства альдегидов и кетонов — способность вступать в реакции присоединения по карбонильной группе.

Прогноз реакционной способности альдегидов и кетонов

Отличаются ли реакции присоединения по группе C=O от хорошо уже известных вам реакций электрофильного присоединения по группе C=C?

В отличие от кратной углерод-углеродной связи (C=C) двойная связь углерод — кислород (C=O) сильно поляризована. Электронная плотность смещена к атому кислорода. Положительный заряд на углеродном атоме обеспечивает атаку частиц с повышенной электронной плотностью (*нуклеофильных* реагентов). Следовательно, большинство реакций по карбонильной группе составят реакции *нуклеофильного присоединения*. Их обозначают A_N (сокр. от англ. *ad-*

dition — присоединение). Реакции нуклеофильного присоединения общие для альдегидов и кетонов. Они могут быть использованы для группового анализа карбонильных соединений.

Зададимся вопросом, какой класс соединений — альдегиды или кетоны — имеет бóльшую склонность к таким реакциям. Чем более поляризована карбонильная группа, тем легче идут реакции нуклеофильного присоединения.

В молекулах альдегидов дефицит электронной плотности на карбонильном атоме углерода слегка «гасится» за счет положительного индуктивного эффекта алкильной группы; в молекулах кетонов эта тенденция выражена сильнее, поскольку по соседству с электронодефицитным углеродным атомом расположены два алкильных радикала. Таким образом, поляризация карбонильной группы в кетонах будет меньше, а значит, и реакции нуклеофильного присоединения идут труднее, чем в альдегидах:



Легче всего реакции этого типа будут идти для формальдегида, в молекуле которого нет алкильных заместителей.

Характерной особенностью альдегидов, отличающей их от кетонов, является легкость окисления. На этом свойстве основаны качественные реакции на альдегидную группу, позволяющие различить альдегиды и кетоны.

ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

- Предложите альтернативные пути синтеза ацетофенона (метилфенилкетона) с использованием в качестве исходных соединений метана и любых неорганических реагентов.
- Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:
 - пропан → 2-хлорпропан → 2,2-дихлорпропан → пропанон;
 - этан → этилхлорид → этилен → 1,2-дихлорэтан → ацетилен → этаналь;
 - этан → этилбромид → этанол → этаналь.
- Из каких исходных органических соединений можно получить: а) метаналь; б) пропаналь; в) бензальдегид?
- Энергия связи C=O (708 кДж/моль) больше, чем связи C=C (620 кДж/моль), а длина связи C=O (0,121 нм) меньше, чем длина связи C=C (0,134 нм). Как это можно объяснить?
- Расположите следующие вещества в порядке возрастания склонности этих соединений к реакциям нуклеофильного присоединения: формальдегид, ацетон, уксусный альдегид.

6. Одним из современных способов производства ацетальдегида является парофазная гидратация ацетилена, катализируемая ванадатами, хроматами и вольфраматами. Выход ацетальдегида достигает 90 %. Вычислите, какой объем ацетилена потребуется для получения 1 т ацетальдегида, если в результате реакции образуется смесь продуктов, в которой его массовая доля составляет 99,5 %.

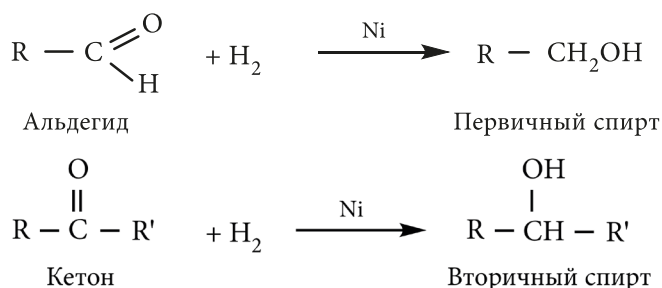
§ 37. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ

Характерными реакциями альдегидов и кетонов являются реакции гидрирования, конденсации, присоединения циановодорода (HCN), окисления, взаимодействия с реактивом Гриньяра и др.

Реакции присоединения

1. Гидрирование

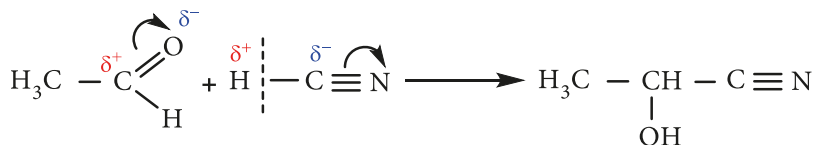
Присоединение водорода по кратной связи C=O происходит при нагревании в присутствии катализаторов гидрирования (никель, платина, палладий):



В результате образуются спирты соответствующего строения. Гидрирование альдегидов приводит к *первичным* спиртам, гидрирование кетонов — к *вторичным*.

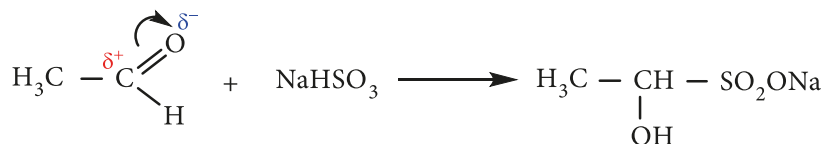
2. Присоединение циановодорода

Альдегиды и кетоны, взаимодействуя с синильной кислотой, образуют органические соединения, молекулы которых содержат две функциональные группы: нитрильную (C≡N) и гидроксильную (OH). Присоединение идет в соответствии с распределением электронной плотности в молекулах:



3. Реакция с гидросульфитом натрия

Альдегиды и кетоны способны взаимодействовать с гидросульфитом натрия:

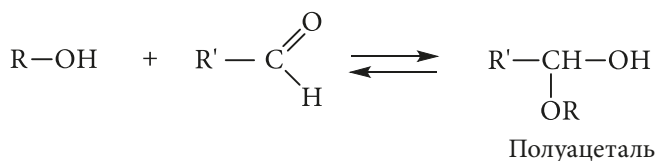


Эта реакция позволяет не только обнаружить карбонильные соединения, но и очистить их от примесей и выделить из смеси с другими веществами. Образующиеся сульфопроизводные выпадают в осадок и легко разлагаются кислотами с образованием исходного альдегида.

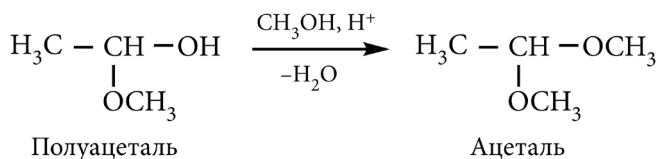
4. Взаимодействие со спиртами с образованием полуацеталей и ацеталей

Имея в составе молекул полярную карбонильную группу, альдегиды и кетоны способны вступать в реакции присоединения с полярными и малополярными веществами.

Одной из таких реакций является взаимодействие альдегидов и кетонов со спиртами с образованием полуацеталей и полукеталей:

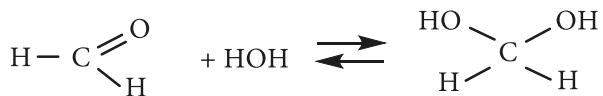


Равновесие в этой реакции смещено в сторону исходных соединений. Полуацетали обычно не выделяют из-за их неустойчивости. При избытке спирта образуется ацеталь:

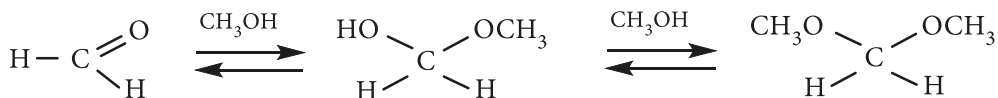


Ацетали — жидкости с приятным эфирным запахом. При нагревании с разбавленными минеральными кислотами они подвергаются гидролизу с образованием спиртов и выделением альдегидов.

Ацеталь, полученный из масляного альдегида и поливинилового спирта, используется в качестве клея при изготовлении безосколочных стекол. Рассмотрим эту реакцию на примере формальдегида. Формальдегид в водном растворе при 20 °С существует преимущественно в виде гидрата, так как присоединяет воду:

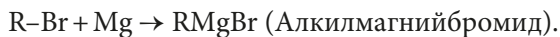


Для предотвращения полимеризации формальдегида в его водные растворы добавляется небольшое количество метанола. При этом образуются полуацетали и ацетали:

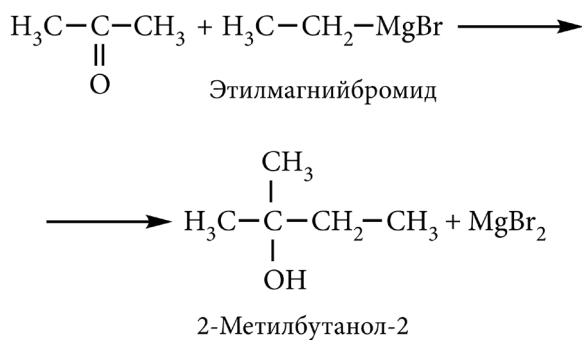
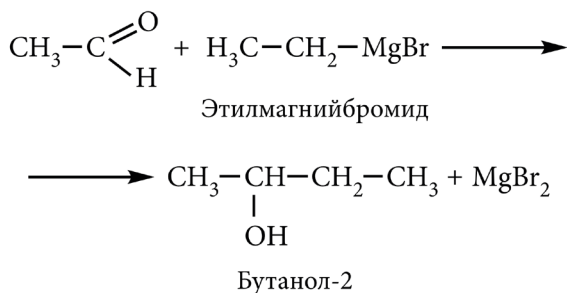


5. Присоединение реактива Гриньяра

Реактив Гриньяра получают взаимодействием алкилгалогенидов с металлическим магнием в растворе сухого диэтилового эфира:

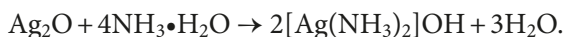


Альдегиды образуют с реактивом Гриньяра вторичные спирты. Например, из уксусного альдегида и этилмагниибромидом можно синтезировать вторичный бутиловый спирт бутанол-2, а из ацетона — третичный спирт 2-метилбутанол-2:

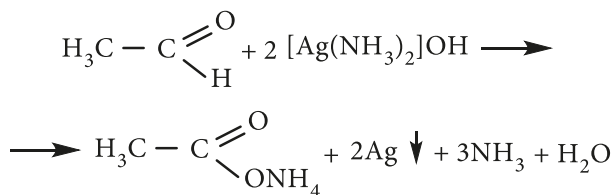


Реакции окисления

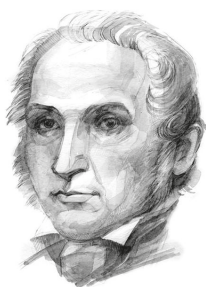
Альдегиды, в отличие от кетонов, легко окисляются, что используется для обнаружения альдегидов. В качестве окислителя можно применять различные соединения. Немецкий химик Б. Толленс (Bernhard Christian Gottfried Tollens) в 1881 году использовал для обнаружения в растворе соединений с альдегидной группой комплексное соединение серебра. При добавлении к раствору AgNO_3 водного раствора аммиака происходит образование осадка оксида серебра серо-черного цвета, который в избытке аммиачной воды растворяется, образуя комплексное соединение (*реактив Толленса*):



Реакция обнаружения альдегидной группы с помощью этого реактива стала называться *реакцией «серебряного зеркала»*:



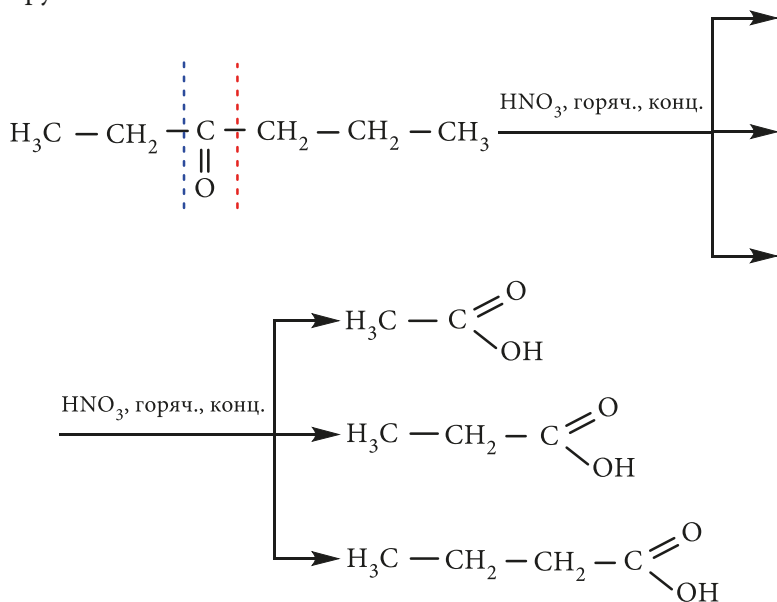
Немецкий химик Ю. Либих (Justus von Liebig) предложил использовать реакцию «серебряного зеркала» в технике. Кетоны в эту реакцию не вступают.



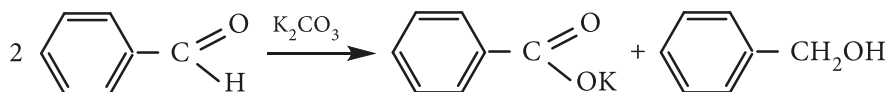
Юстус Либих (1803–1873)

Выдающийся немецкий химик-органик, один из основателей агрохимии и создателей системы химического образования. Впервые получил уксусный альдегид, хлороформ; предложил подразделять пищевые продукты на жиры, белки и углеводы. Разработал некоторые виды детского питания. Создал в Гиссене первую в Германии учебную лабораторию по химии, основал «Анналы фармации» (*Annalen der Pharmacie*), старейший химический журнал, который в год кончины ученого был переименован в «Либиховские анналы химии и фармации». Разработал методы анализа органических веществ. Из научной школы Либиха вышли А. Кекуле, А. Вюрц, А. Гофман (August Wilhelm von Hofmann), Н. Н. Зинин, А. А. Воскресенский и др. В церковной книге кафедрального собора г. Дармштадта есть запись: «Умер в лето 1873 в Мюнхене, будучи известным всему миру химиком». Это — о Юстусе Либихе.

Они окисляются лишь в жестких условиях (нагревание с азотной или хромовой кислотами) с разрывом углерод-углеродных связей, ближайших к карбонильной группе:

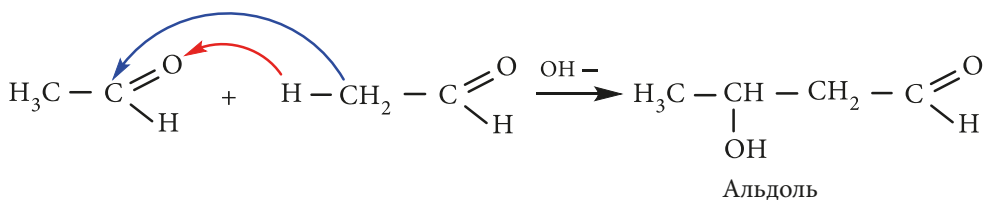


Интересной реакцией самоокисления — самовосстановления является *реакция Канницаро*. Итальянский химик Станислао Канницаро (Stanislao Cannizzaro) обнаружил, что при нагревании бензальдегида с карбонатом калия запах горького миндаля, характерный для этого альдегида, исчезает. При анализе получившихся продуктов было установлено, что образуются два органических соединения: продукт восстановления (бензиловый спирт) и продукт окисления бензальдегида (бензойная кислота):



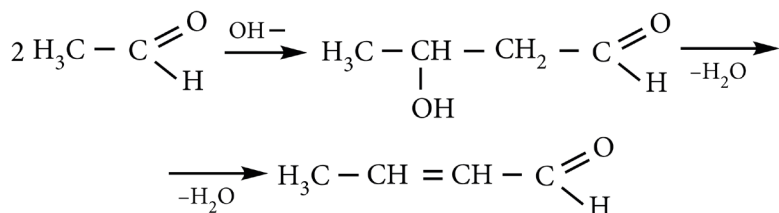
Реакции конденсации

Альдольная конденсация. Эта реакция, открытая русским химиком А. П. Бородиным, катализируется щелочами и характерна для альдегидов и кетонов, в молекулах которых атом углерода, непосредственно связанный с карбонильной группой (α-углеродный атом), имеет хотя бы один водородный атом. Акцепторная карбонильная группа влияет на подвижность α-водородных атомов, вызывая поляризацию связи С-Н.



Продукт такой конденсации содержит одновременно альдегидную и гидроксильную группы, т.е. является *альдегидоспиртом (альдолом)*, а сама реакция была названа *альдольной конденсацией*. Она широко используется в промышленности для получения синтетических каучуков, смол, лаков и различных душистых веществ.

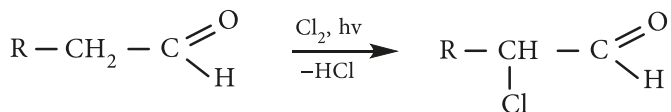
Кротоновая конденсация. При нагревании альдоль легко дегидратируется с образованием непредельного кротонового альдегида с сопряженными $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}=\text{O}$ связями. Конденсация такого типа называется *кротоновой*:



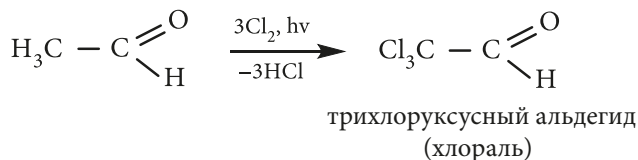
Наиболее практически значимыми реакциями конденсации альдегидов являются реакции *поликонденсации*. К таким реакциям относится взаимодействие формальдегида с фенолом, в результате чего образуется полимерный продукт — фенолоформальдегидная смола.

Реакции замещения по α -углеродному атому

α -Галогенирование. Активация карбонильной группой атомов водорода при α -углеродном атоме приводит к легкости их замещения на галоген:

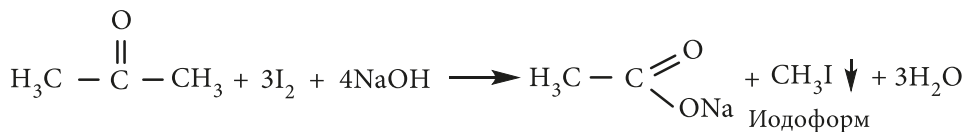


При избытке галогена замещению подвергаются все атомы водорода при α -углеродном атоме:



Хлораль обладает снотворным действием. На основе хлорала получают средства борьбы с насекомыми (*инсектициды*), в том числе хлорофос, а также различные гербициды.

Галоформная реакция. На том же свойстве основана качественная реакция на метилкетоны и ацетальдегид — *иодоформная реакция*, или *проба Люголя*, — взаимодействие с иодом в растворе щелочи, в результате которого образуется желтый осадок иодоформа:



ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

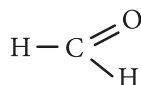
- Составьте уравнения реакций, в ходе которых из альдегидов образуются: а) 2-гидроксипропаннитрил; б) бензойная кислота; в) изобутиловый спирт.
- Составьте формулы возможных изомеров дихлорпропана. Какой из них при щелочном гидролизе образует соединение, вступающее в реакцию «серебряного зеркала»?
- Какие из приведенных ниже веществ будут реагировать с аммиачным раствором оксида серебра: этилформиат, пропин, пропанол-1, масляный альдегид, пентанон-2?
- Напишите уравнения реакций, позволяющих осуществить следующие превращения, и укажите условия их проведения:
 - $\text{CH}_3\text{-CHO} \rightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 \rightarrow \text{HC}\equiv\text{CH} \rightarrow \text{CH}_3\text{-CHO}$;
 - $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{HCHO} \rightarrow \text{фенолоформальдегидная смола}$.
- В трех пробирках без этикеток находятся растворы уксусного альдегида, этиленгликоля и ацетона. Как при помощи растворов сульфата меди(II) и гидроксида натрия узнать, в какой из пробирок какое вещество находится?
- В трех склянках без этикеток находятся растворы пропаналя, пропанола-1 и пропанона. Предложите несколько способов распознавания этих веществ и запишите уравнения соответствующих химических реакций.
- Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить синтез:
 - 2-гидроксипропаноля из неорганических веществ;
 - бутилового спирта из ацетилена.
- Органическое вещество, содержащее 62,0 % углерода, 27,6 % кислорода и 10,4 % водорода, легко восстанавливает аммиачный раствор оксида серебра. Определите структурную формулу этого вещества.
- Какой объем формалина с массовой долей HCHO 40 % ($\rho = 1,1$ г/мл) можно получить при окислении 200 мл 60%-ного раствора метилового спирта ($\rho = 0,8$ г/мл)?

10. При окислении 4,3 г альдегида аммиачным раствором оксида серебра выделилось 10,8 г металла. Напишите формулы всех возможных изомеров и назовите их по международной номенклатуре.
11. Какая масса нитрата серебра потребуется для приготовления реактива Толленса, чтобы полученным реагентом окислить формальдегид, содержащийся в 200 г формалина с массовой долей формальдегида, равной 40 %?

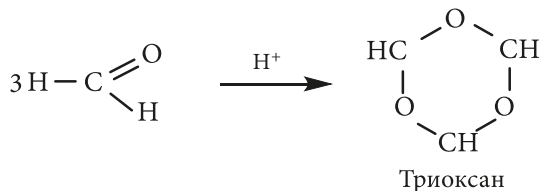
§ 38. ВАЖНЕЙШИЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ

Формальдегид

Формальдегид — бесцветный газ с резким удушливым запахом, температурой кипения $-21\text{ }^{\circ}\text{C}$; хорошо растворим в воде; токсичен, действует раздражающе на слизистые оболочки дыхательных путей.



Формальдегид легко полимеризуется, образуя тример циклической структуры (триоксан)



или полиформальдегид (параформ) — полимер линейного строения $(-\text{O}-\text{CH}_2-)_n$. Выпускают формальдегид в виде водных растворов, стабилизированных метанолом, либо в виде твердых полимеров — параформа и триоксана. Раствор формалина, обычно 37–40%-ный (формальдегид хорошо растворяется в воде и спирте), — прекрасный консервант костного материала, необходимого для восстановления тканей, проведения пластических операций. Значительные количества формальдегида расходуются на производство фенолоформальдегидных смол.

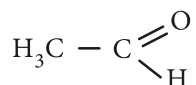
Из формальдегида получают лекарственные препараты, смолы, пластмассы, продукты органического синтеза.

Реакция формальдегида с мочевиной может быть использована для синтеза карбамидных смол — аминопластов. При нагревании формальдегида с аммиаком получают уротропин (гексаметилентетрамин). Это вещество впервые было синтезировано А. М. Бутлеровым. Уротропин применяют в производстве взрывчатых веществ (гексогена), используют в медицине в качестве мочегонного средства, при лечении почечных заболеваний и т. д.

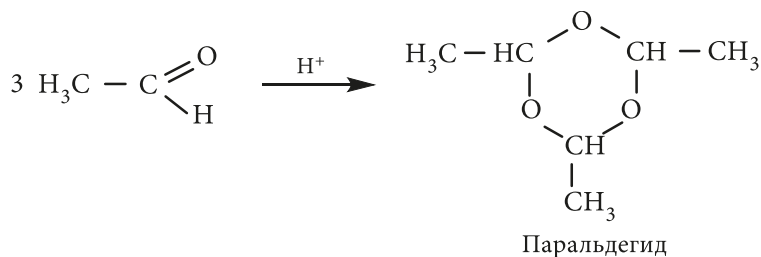
Формальдегид способен к реакции полимеризации с образованием циклического полимера, который не проявляет свойств альдегида, но при деполимеризации высвобождает формальдегид. Так называемое *сухое горючее*, или *сухой спирт*, который используют туристы, — это спрессованные таблетки триоксана и уротропина.

Уксусный альдегид (ацетальдегид, этаналь)

Уксусный альдегид — бесцветная жидкость с температурой кипения 20 °С, имеющая резкий неприятный запах и хорошо растворимая в воде.



Подобно муравьиному альдегиду, он легко тримеризуется с образованием паральдегида — жидкости с температурой кипения 124,5 °С.

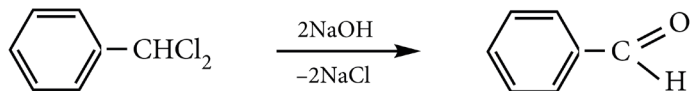


Из уксусного альдегида получают уксусную кислоту, сложные эфиры, этиловый спирт и т. д.

Бензальдегид

Из ароматических альдегидов наибольшее значение имеет бензальдегид — бесцветная маслянистая жидкость с запахом горького миндаля, плохо растворимая в воде, но хорошо — в этаноле. Бензальдегид легко окисляется на воздухе до бензойной кислоты.

Альдегидная группа является *мета*-ориентантом, поэтому в реакциях электрофильного замещения новый заместитель займет *мета*-положение по отношению к группе $-\text{CHO}$. Бензальдегид можно получить при реакции щелочного гидролиза дигалогенопроизводного толуола:



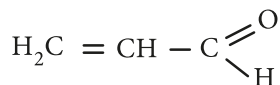
Бензальдегид содержится в эфирных маслах, а в виде глюкозида амигдалина — в семенах горького миндаля, косточках вишни, абрикоса, персика. Он нашел применение в качестве компонента парфюмерных композиций и пищевых эссенций, как сырье для синтеза душистых веществ — коричневого альдегида, коричной кислоты, бензилбензоата, трифенилметановых красителей и т. д.

Ацетон

Ацетон (пропанон) — бесцветная легколетучая жидкость с характерным запахом и температурой кипения $56,1^\circ\text{C}$; легче воды и смешивается ней в любых соотношениях; хорошо растворяется во многих органических растворителях и сам является прекрасным растворителем. Ацетон получают при окислении вторичного спирта пропанола-2 или, наряду с фенолом, при окислении кумола (изопропилбензола).

Акролеин

Простейший непредельный альдегид акролеин — бесцветная жидкость с резким характерным запахом и температурой кипения $52,5^\circ\text{C}$.



Акролеину свойственны реакции алкенов и альдегидов. В его молекуле имеется сопряженная диеновая система, что сказывается и на длинах связей: двойная связь $\text{C}=\text{C}$ несколько длиннее двойной связи в алкенах ($0,136\text{ нм}$), а простая связь $\text{C}-\text{C}$ короче, чем в алканах ($0,146\text{ нм}$). Как и в случае диеновых углеводородов, сопряжение у акролеина проявляется в его способности к реакциям 1,4-присоединения. Например, при гидробромировании акролеина протон присоединяется к атому кислорода карбонильной группы: именно здесь сосредоточен частичный отрицательный заряд. Бромид-ион присоеди-

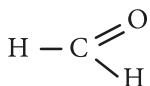
ГЛАВА 7

Карбоновые кислоты

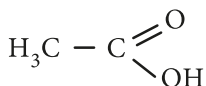
§ 39. КЛАССИФИКАЦИЯ, ИЗОМЕРИЯ И НОМЕНКЛАТУРА КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Карбоновые кислоты в природе

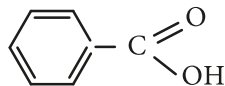
Карбоновые кислоты (лат. *carbon* — углерод, уголь; все карбоновые кислоты содержат углерод), выделяемые из растительных и животных организмов, были тщательно изучены задолго до утверждения в химии теории строения органических соединений. К началу XVIII века уже были известны муравьиная, уксусная, бензойная, янтарная, салициловая кислоты:



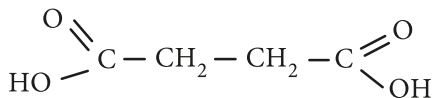
Муравьиная
кислота



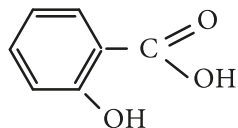
Уксусная кислота



Бензойная кислота



Янтарная кислота

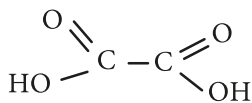


Салициловая кислота

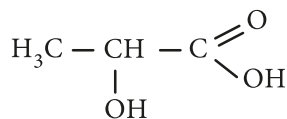
Муравьиная кислота — надежное оружие рыжих муравьев (лат. *formica rufa*), ядовитая железа такого муравья содержит от 20 до 70 % муравьиной кислоты, являющейся главным компонентом его «оборонного средства». Именно этим оружием муравьи и парализуют добычу.

С древнейших времен люди знали, что при скисании вина образуется уксус, который использовали для придания пище кислого вкуса. Уксусная кислота (греч. *oxys* — кислый; лат. *acetum* — уксус, *acidic* — кислый) — это одно из первых органических соединений, которое было выделено в относительно чистом виде и описано уже в IX веке арабскими химиками как продукт перегонки натурального уксуса, а 3%-ный водный раствор этой кислоты хорошо известен в быту как столовый уксус.

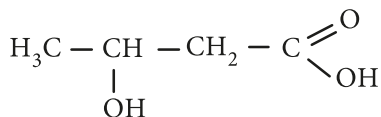
Благодаря работам выдающегося шведского химика Карла Вильгельма Шееле к концу XVIII века стало известно около десяти различных органических кислот. В природе в основном встречаются кислоты с четным числом углеродных атомов. В листьях щавеля обнаружена щавелевая кислота, из кислого молока выделена молочная кислота, из яблок — яблочная. Последняя обнаружена также в виноградном соке, в недозрелой рябине. Кислый вкус лимонов и апельсинов обусловлен присутствием лимонной кислоты, которая была выделена впервые Шееле из сока лимонов, где ее содержание достигает 80 %.



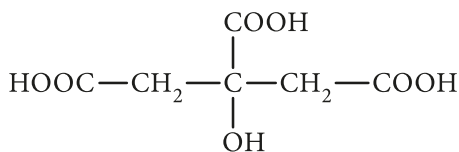
Щавелевая кислота



Молочная кислота



Яблочная кислота

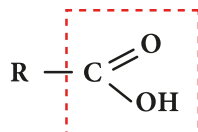


Лимонная кислота

Лимонная кислота обнаружена в плодах крыжовника, в малине, в свекловичном соке. В масле арахиса содержится арахисовая кислота $\text{C}_{19}\text{H}_{39}\text{COOH}$. Капроновая, каприловая и каприновая кислоты, содержащие в своем составе соответственно 6, 8 и 10 углеродных атомов, найдены в козьем жире (лат. *saper* — коза) и молоке. В составе бальзамов и различных природных смол была обнаружена бензойная кислота.

Общие сведения о карбоновых кислотах. Их классификация и номенклатура

Карбоновые кислоты — органические соединения, в молекулах которых содержится одна или несколько функциональных карбоксильных групп ($-\text{COOH}$).
Общая формула карбоновых кислот:



Остаток кислоты без гидроксильной группы, $\text{RCO}-$, носит название «**ацил**».

В молекулах некоторых кислот наряду с карбоксильной содержатся и другие функциональные группы, важнейшими из которых являются гидроксигруппа ($-\text{OH}$)- и аминогруппа ($-\text{NH}_2$). Кислоты первого типа относятся к классу гидроксикислот (лимонная, молочная), а второго типа — к классу аминокислот (например, аминокислота $\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$).

Классифицировать карбоновые кислоты можно по типу углеводородного радикала, по числу карбоксильных групп, по наличию в молекулах карбоновых кислот других функциональных групп (гидроксикислоты, аминокислоты и т. д.). По природе углеводородного радикала карбоновые кислоты подразделяются на алифатические (например, CH_3COOH — уксусная) и ароматические ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ — бензойная); предельные (например, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ — масляная) и непредельные ($\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ — олеиновая).

Число карбоксильных групп ($-\text{COOH}$), каждая из которых содержит один подвижный атом водорода, определяет основность карбоновых кислот. Карбоновые кислоты делятся на одноосновные (монокарбоновые), двухосновные (дикарбоновые) и многоосновные (поликарбоновые):

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ — одноосновная пропионовая кислота;

$\text{HOOC}-\text{COOH}$ — двухосновная щавелевая кислота;

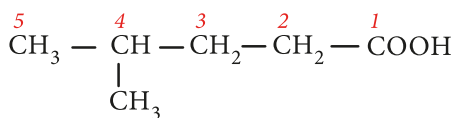
$$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{COOH} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$$
 — трехосновная лимонная кислота.

Общая формула одноосновных кислот предельного ряда — $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$. Если выделить функциональную группу, формула примет вид $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$. Гомологический ряд алифатических одноосновных карбоновых кислот открывает муравьиная (метановая) кислота, в которой функциональная карбоксильная группа связана с атомом водорода ($\text{H}-\text{COOH}$).

По номенклатуре IUPAC названия кислот складываются из названия алкана, которому соответствует самая длинная углеродная цепочка, включающая карбоксильную группу, с прибавлением окончания «-овая»:



Атому углерода, включенному в состав карбонильной группы, присваивается номер 1, например:



4-Метилпентановая кислота

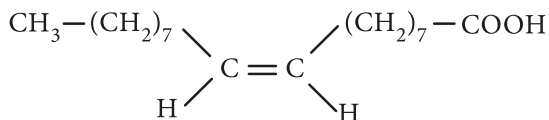
Для органических кислот часто используют тривиальные названия, которые обычно указывают на первоисточник выделения кислот. Например, жжение при укусе муравья вызывается муравьиной кислотой HCOOH (от лат. *formica* — муравей). Уксусная кислота CH_3COOH впервые выделена из уксуса, образующегося при скисании вина. Масляная кислота $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ сообщает прогорклому маслу его типичный запах.

В названии ароматических кислот в качестве родоначальной структуры по правилам IUPAC выбрана бензойная кислота.

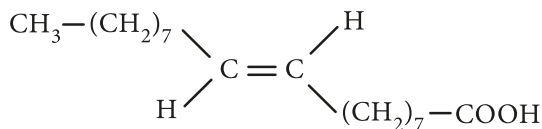
Изомерия одноосновных карбоновых кислот

В ряду карбоновых кислот различают следующие виды изомерии: изомерия углеродного скелета, межклассовая изомерия (карбоновые кислоты изомерны сложным эфирам), оптическая изомерия при наличии в молекуле карбоновой кислоты асимметрического атома углерода. Для непредельных карбоновых кислот характерна еще и геометрическая изомерия (*цис-транс*-изомерия).

Так, для олеиновой кислоты существуют два геометрических изомера:



Олеиновая кислота
цис-изомер



Элаидиновая кислота

транс-изомер

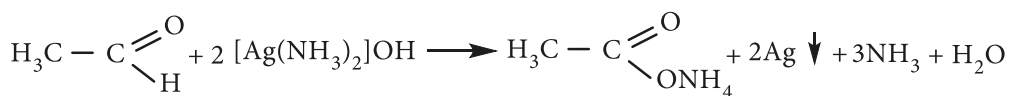
Получение карбоновых кислот

Наиболее часто для синтеза карбоновых кислот используются реакции окисления различных органических соединений (альдегидов, первичных спиртов, алканов, алкенов), поскольку атом углерода в карбоксильной группе находится в окисленном состоянии, и реакции гидролиза функциональных производных карбоновых кислот (амидов, галогенангидридов, ангидридов, нитрилов, сложных эфиров).

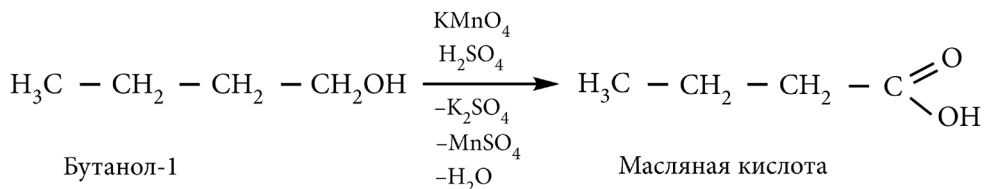
1. Реакции окисления

Для получения карбоновых кислот часто используют реакции окисления.

Окисление альдегидов

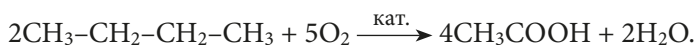


Окисление первичных спиртов. Использование сильных окислителей (например, перманганата калия в кислой среде) позволяет, минуя стадию образования альдегида, получить из первичных спиртов карбоновые кислоты. Так, при окислении бутанола-1 перманганатом калия в серной кислоте образуется масляная кислота:

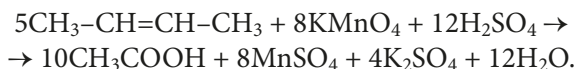


Окисление алканов. Низшие и высшие карбоновые кислоты получают в промышленности каталитическим окислением предельных углеводородов

кислородом воздуха. В качестве исходного сырья используют обычно углеводороды нефти:

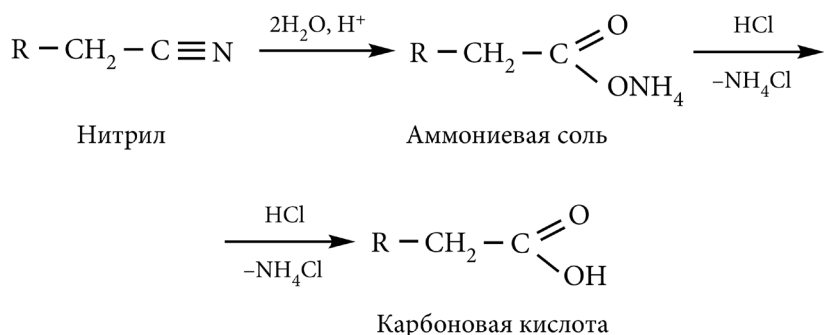


Окисление алкенов. При окислении алкенов раствором перманганата калия в серной кислоте происходит расщепление молекул алкенов по двойной связи с образованием соответствующих карбоновых кислот:



2. Реакции гидролиза

Гидролиз функциональных производных карбоновых кислот (амидов, галогенангидридов, ангидридов, нитрилов, сложных эфиров) приводит к получению соответствующих карбоновых кислот:



Сами нитрилы, в свою очередь, получают из алкилгалогенидов действием цианидов:



При гидролизе тригалогенопроизводных углеводородов, в молекулах которых атомы галогенов находятся при одном и том же углеродном атоме, на промежуточном этапе образуется неустойчивый триол (трехатомный спирт), который претерпевает самопроизвольную дегидратацию с образованием соответствующей карбоновой кислоты:



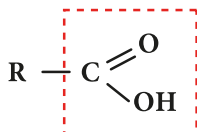
ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Составьте структурные формулы изомеров состава: а) $C_4H_8O_2$; б) $C_5H_{10}O_2$. Дайте им названия.
2. Одним из первых примеров *цис-транс*-изомерии явились изомерные малеиновая (*цис*-бутендиовая) и фумаровая кислоты (*транс*-бутендиовая). Порядок соединения атомов в их молекулах одинаков, а пространственное строение различается. Имеются отличия и в свойствах. Малеиновая кислота имеет более низкую температуру плавления, чем фумаровая (135 и 287 °С соответственно). При нагревании малеиновая кислота образует соответствующий ангидрид, а фумаровая — нет. Дайте объяснения этим фактам.
3. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие цепочки превращений:
 - а) уксусная кислота → ацетат натрия → метан → метилбромид → метиловый спирт → муравьиная кислота → этиловый эфир муравьиной кислоты;
 - б) уксусная кислота → ацетат аммония → амид уксусной кислоты → этаннитрил → уксусная кислота;
 - в) этилен → этилхлорид → пропаннитрил → пропионовая кислота → пропионат бария.
4. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно получить:
 - а) муравьиную кислоту из метилового спирта;
 - б) пропионовую кислоту из ацетилена;
 - в) уксусную кислоту из метана;
 - г) масляную кислоту из ацетальдегида;
 - д) метиловый эфир муравьиной кислоты из карбида алюминия;
 - е) этилацетат из глюкозы;
 - ж) уксусный ангидрид из метана;
 - з) метиловый эфир бензойной кислоты из этана.
5. Предложите несколько способов синтеза бензойной кислоты с использованием органических соединений в качестве исходных.
6. Амиды гидролизуются значительно труднее, чем другие функциональные производные карбоновых кислот. Как можно это объяснить исходя из электронного строения амидов?
7. На нейтрализацию 152 г смеси уксусной и муравьиной кислот было израсходовано 600 г 20%-ного раствора гидроксида натрия. Определите состав исходной смеси кислот.
8. При сжигании 14,8 г органического вещества образуются 13,44 л (н.у.) диоксида углерода и 10,8 г воды. Относительная плотность паров органического вещества по воздуху составляет 2,552. Определите молекулярную формулу органического вещества, составьте формулы изомеров и дайте им названия.
9. Некоторый спирт подвергли окислению, при этом образовалась одноосновная карбоновая кислота. При сжигании 13,2 г этой кислоты получили углекислый газ, для полной нейтрализации которого потребовалось 192 мл раствора гидроксида калия с массовой долей 28 % ($\rho = 1,25$ г/мл). Установите формулу исходного спирта.

§ 40. СТРОЕНИЕ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ, ИХ ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Электронное строение карбоксильной группы и прогноз реакционной способности карбоновых кислот

Рассмотрим особенности электронного строения функциональной группы карбоновых кислот:



Связь C=O полярна, ее присутствие в молекулах органических соединений обычно обуславливает склонность к реакциям нуклеофильного присоединения. Группа –ОН в составе молекул обеспечивает им проявление слабых кислотных свойств. Как скажется на свойствах карбоновых кислот одновременное присутствие в их молекулах гидроксильной и карбонильной групп?

Атом углерода карбонильной группы находится в sp^2 -гибридном состоянии. Он образует три σ -связи: две с атомами кислорода и одну с атомом водорода (в муравьиной кислоте) или углерода (в молекулах других карбоновых кислот). Незатронутые гибридизацией p -орбитали атома углерода и карбонильного атома кислорода перекрываются с образованием π -связи (рис. 7.1). Однако по сравнению с альдегидами и кетонами углеродный атом карбонильной группы в молекуле карбоновой кислоты имеет меньший положительный заряд.

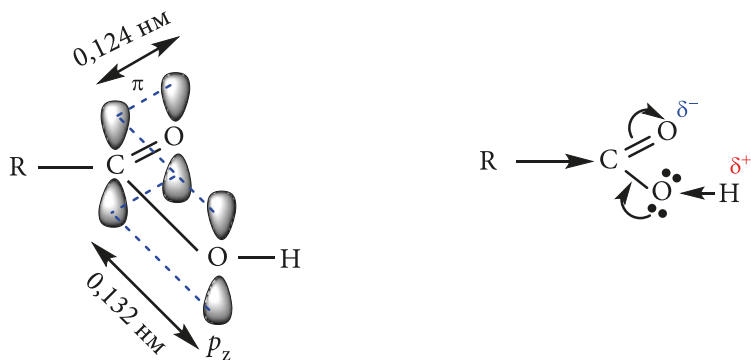


Рис. 7.1. Схема образования π -связи и p, π -сопряжения в карбоксильной группе

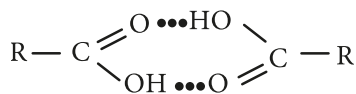
Это происходит благодаря положительному мезомерному эффекту (+M) атома кислорода гидроксильной группы, имеющего неподеленную электронную пару на *p*-орбитали:

Повышенная кислотность карбоновых кислот обусловлена и мезомерией (сопряжением), что определяет устойчивость карбоксилат-аниона. Отрицательный заряд образующегося при диссоциации аниона в равной степени сосредоточен на обоих углеродных атомах кислорода карбоксильной группы, что может быть представлено следующими резонансными структурами:

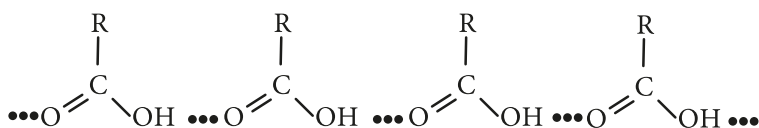


Физические свойства карбоновых кислот

Первые три члена гомологического ряда предельных одноосновных карбоновых кислот — жидкости, хорошо растворимые в воде. Карбоновые кислоты имеют аномально высокие температуры кипения из-за наличия межмолекулярных водородных связей и существуют в основном в виде циклических димеров и линейных олигомеров:



Циклический димер



Линейный олигомер

С увеличением молекулярной массы их температуры кипения возрастают. Любопытную закономерность можно выявить, сравнивая и температуры плавления карбоновых кислот. Кислоты с четным числом углеродных атомов имеют более высокие температуры плавления, чем с нечетным. С увеличением числа углеродных атомов в молекуле кислоты это альтернирование температур плавления уменьшается, а начиная с кислоты, содержащей 36 углеродных атомов, вовсе исчезает.

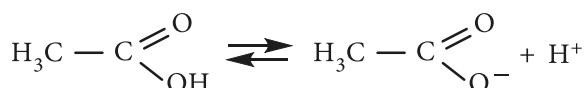
Химические свойства карбоновых кислот

Несмотря на то что в молекулах карбоновых кислот имеются карбонильная и гидроксильная группы, они заметно отличаются по химическим свойствам от спиртов и карбонильных соединений — альдегидов и кетонов. Взаимное влияние этих групп приводит к перераспределению электронной плотности в молекуле кислоты, определяя реакционную способность последней.

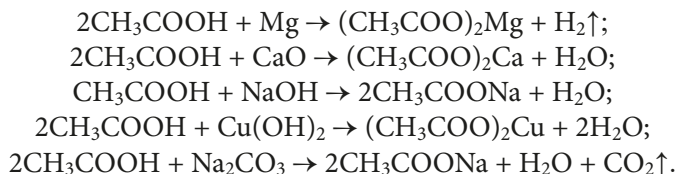
Карбоновые кислоты изменяют окраску индикатора и проявляют все свойства, характерные для кислот, обладая при этом и рядом специфических свойств, таких как образование функциональных производных и способность вступать в реакции по углеводородному радикалу.

1. Кислотные свойства

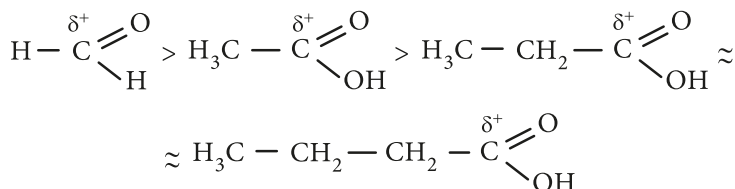
Одноосновные карбоновые кислоты являются слабыми электролитами, незначительно диссоциируя на ионы:



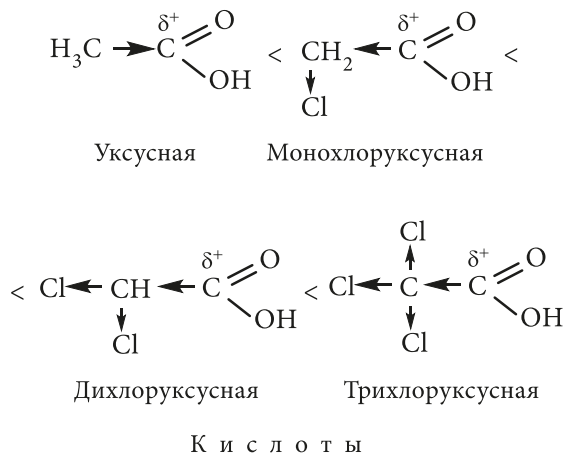
Карбоновые кислоты, подобно минеральным кислотам, реагируют с металлами, оксидами, основаниями (растворимыми и нерастворимыми), солями, вытесняя более слабые кислоты:



На силу кислоты влияет природа углеводородного радикала. Чем большим является положительный индуктивный эффект радикала, тем слабее выражены ее кислотные свойства:

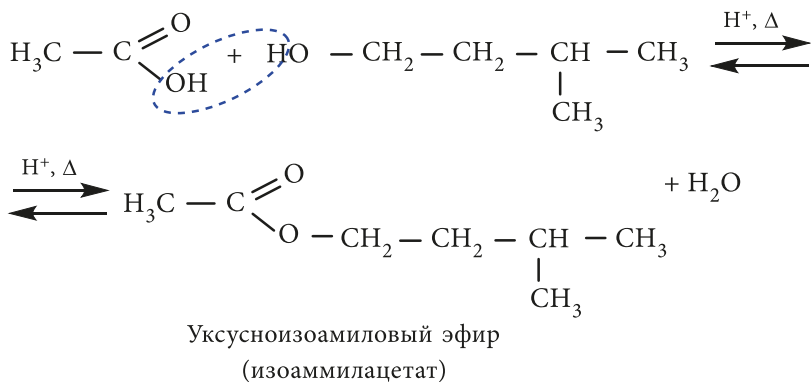


Присутствие акцепторного заместителя при α -углеродном атоме повышает силу кислоты:

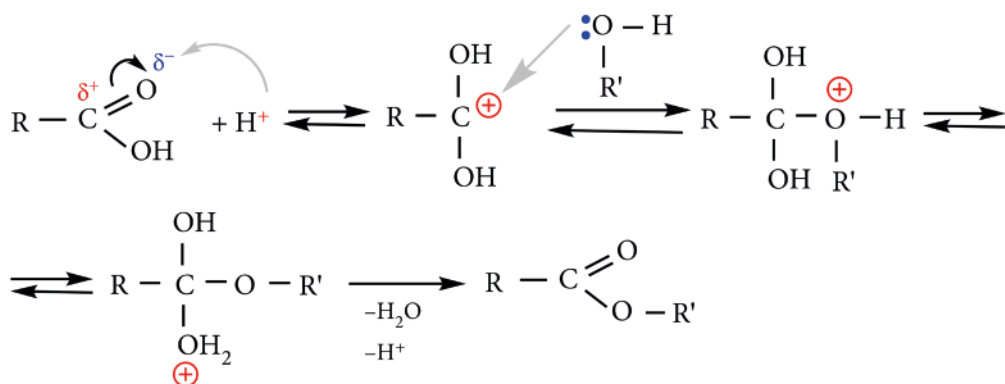


2. Реакция этерификации

Взаимодействие карбоновых кислот со спиртами в присутствии минеральной кислоты приводит к образованию сложных эфиров:



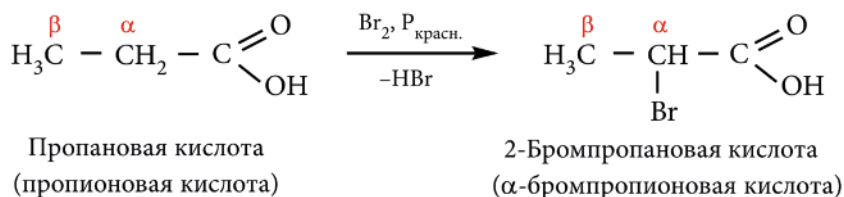
Как видно из представленной схемы, группа OH отщепляется от кислоты, а H^+ — от молекулы спирта. Причина этого заключается в следующем: катализатор активирует карбоновую кислоту, обеспечивая ее дальнейшее взаимодействие с молекулой спирта. Рассмотрим механизм реакции, который представлен на следующей схеме:



Таким образом, причина того, что группа OH отщепляется от кислоты, а катион водорода — от молекулы спирта, заключается в следующем: катализатор активирует карбоновую кислоту, обеспечивая ее дальнейшее взаимодействие с молекулой спирта.

3. Реакции с участием углеводородного радикала (реакции замещения)

Карбоновые кислоты взаимодействуют с галогенами в присутствии красного фосфора (реакция Геля (Carl Magnus Hell) — Фольгарда (Jacob Volhard) — Зелинского).

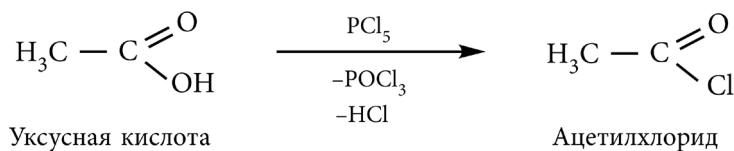


Замещению подвергаются атомы водорода при α-углеродном атоме, которые активированы находящейся по соседству карбоксильной группой.

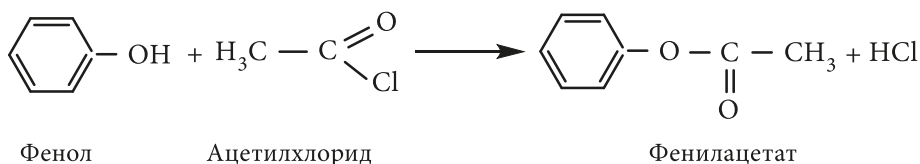
4. Образование функциональных производных

Общим свойством всех функциональных производных карбоновых кислот является то, что они могут быть получены из карбоновой кислоты и вновь в нее превращены при гидролизе.

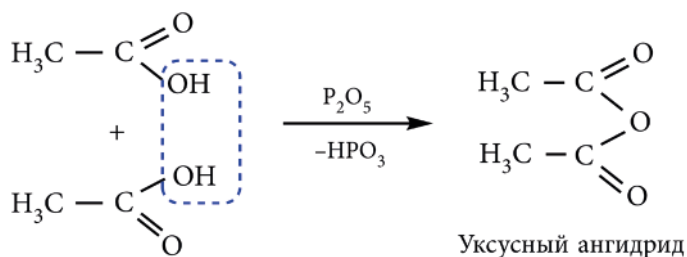
Образование галогеноангидридов. При действии на карбоновые кислоты хлоридов и бромидов фосфора(V) и (III) гидроксильная группа замещается на галоген с образованием соответствующих хлор- или бромангидридов карбоновых кислот:



В реакциях нуклеофильного замещения галогенангидриды карбоновых кислот гораздо более активны, чем сами кислоты, поскольку карбонильный углеродный атом имеет больший положительный заряд. Получение сложных эфиров с участием галогенангидридов является, в отличие от этерификации, необратимой реакцией. Например, получить сложный эфир фенола действием на него уксусной кислоты не удастся, а в реакции с ацетилхлоридом легко образуется уксуснофениловый эфир (фенилацетат):

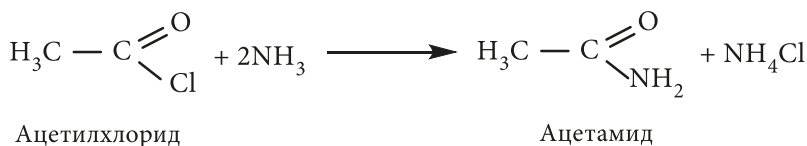


Образование ангидридов карбоновых кислот. При действии на карбоновые кислоты водоотнимающих средств в процессе межмолекулярной дегидратации образуются ангидриды карбоновых кислот:



Уксусный ангидрид находит широкое применение в различных реакциях ацилирования, при получении ацетатного волокна, фармацевтических препаратов и т. д.

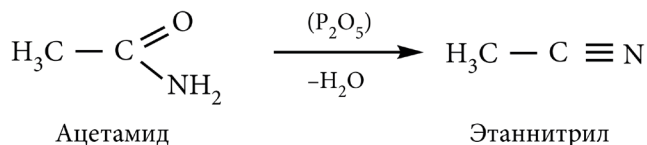
Образование амидов. Взаимодействие галогенангидридов карбоновых кислот с аммиаком приводит к образованию амидов:



Амиды кислот можно также получить при нагревании аммонийных солей карбоновых кислот:



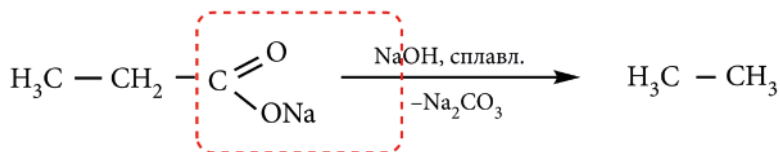
При термическом разложении амидов карбоновых кислот в присутствии водоотнимающих средств, например фосфорного ангидрида, образуются нитрилы, также являющиеся функциональными производными карбоновых кислот:



Неподеленная пара электронов атома азота в амидах находится в сопряжении с π -электронами карбонильной группы $\text{C}=\text{O}$ (p, π -сопряжение), поэтому положительный заряд на карбонильном атоме углерода меньше, чем у других функциональных производных карбоновых кислот. Большинство амидов — кристаллические вещества с более высокими температурами кипения и плавления, чем у карбоновых кислот. Высокие температуры кипения обусловлены наличием межмолекулярных водородных связей. Водородные связи такого типа ответственны за формирование строго определенной вторичной и третичной структуры белков.

5. Сплавление солей карбоновых кислот со щелочью

В процессе сплавления солей карбоновых кислот с твердой щелочью происходит расщепление углеродной связи и образуются алканы:



6. Декарбоксилирование карбоновых кислот

При высоких температурах карбоновые кислоты подвергаются декарбоксилированию (отщеплению CO_2) с образованием алканов, молекулы которых содержат на один углеродный атом меньше, чем исходная кислота:



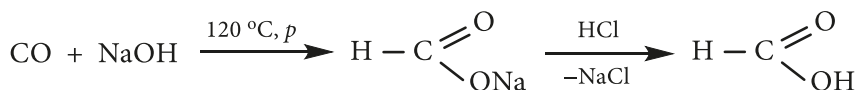
ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Какие из перечисленных ниже веществ реагируют с уксусной кислотой: хлор, гидроксид калия, оксид марганца(II), карбонат магния, медь, бутиловый спирт, аммиак, сульфат натрия? Составьте уравнения возможных реакций, указав условия их осуществления.
2. В четырех колбах без этикеток находятся: муравьиная кислота, уксусная кислота, этанол и *n*-гексан. Как распознать, какое вещество в какой колбе находится?
3. Галогенангидриды карбоновых кислот могут быть получены при взаимодействии органических кислот с тионилхлоридом SOCl_2 . Напишите уравнение этой реакции. В чем преимущество данного метода синтеза хлорангидрида по сравнению с реакцией, где используются хлориды фосфора?
4. Предложите методы синтеза пропилацетата с использованием функциональных производных карбоновых кислот. Запишите соответствующие уравнения химических реакций. В чем принципиальное отличие этих процессов от метода синтеза пропилацетата с использованием уксусной кислоты?
5. Определите молекулярную формулу одноосновной карбоновой кислоты, содержащей 62,0 % углерода и 27,6 % кислорода. Составьте структурные формулы всех возможных изомеров и назовите их по международной номенклатуре.
6. Расположите в порядке усиления кислотных свойств перечисленные соединения: а) фенол; муравьиная кислота; хлороводородная кислота; пропанол-1; б) этанол; *m*-крезол; бромоводородная кислота; вода; уксусная кислота; угольная кислота.
7. В ходе декарбоксилирования 37 г предельной одноосновной карбоновой кислоты образовалось 11,2 л (н.у.) газообразного вещества. Определите, о какой кислоте идет речь. Напишите уравнение реакции декарбоксилирования этой кислоты.

§ 41. ВАЖНЕЙШИЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Муравьиная кислота

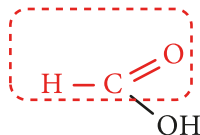
Источником накопления муравьиной кислоты в атмосфере являются выхлопные газы и различные промышленные дымы, претерпевающие химические превращения под действием солнечных лучей. В промышленности ее получают взаимодействием гидроксида натрия с оксидом углерода(II) при повышенных температуре и давлении с последующим кислотным гидролизом формиата натрия:



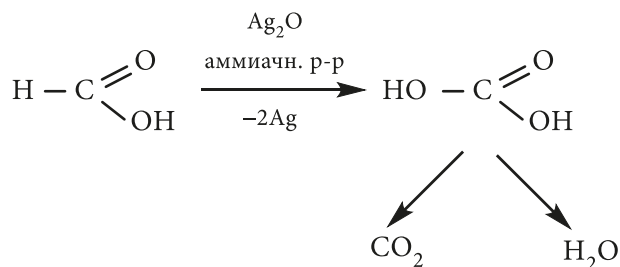
В отличие от других одноосновных карбоновых кислот муравьиная кислота обладает рядом особых свойств, поскольку функциональная карбоксильная

группа в ее молекуле связана с атомом водорода. Это определяет и специфику химических свойств муравьиной кислоты, характерных для альдегидов.

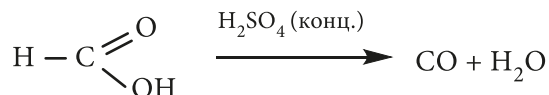
Рассмотрим структурную формулу данного вещества. Наряду с карбоксильной группой в молекуле муравьиной кислоты имеется и альдегидная:



Раствор муравьиной кислоты, в отличие от других ~~одноосновных~~ карбоновых кислот, дает реакцию «серебряного зеркала». В упрощенном варианте суммарное уравнение выглядит так:



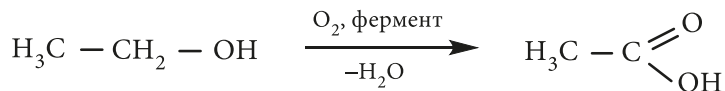
Взаимодействие с концентрированной серной кислотой приводит к образованию оксида углерода(II). Это один из способов получения угарного газа в лабораторных условиях:



Муравьиная кислота примерно в 10 раз сильнее остальных одноосновных алифатических карбоновых кислот и обладает эффективным бактерицидным действием. Соли муравьиной кислоты — *формиаты*.

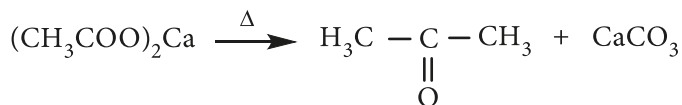
Уксусная кислота

Эта кислота известна с глубокой древности как продукт скисания вина на воздухе или под действием ферментов:



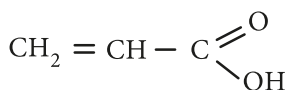
В промышленности уксусную кислоту получают каталитическим окислением *n*-бутана. Уксусная кислота при комнатной температуре — жидкость

с характерным запахом. Большинство солей этой кислоты хорошо растворимы в воде. Она используется при производстве волокон, эфиров, красителей, лекарственных препаратов, различных гербицидов (от лат. *herba* — трава и *caedo* — убиваю). Раствор уксусной кислоты (3–8%-ный) используется в качестве вкусового и консервирующего средства. В продажу поступает также 80%-ный раствор уксусной кислоты, называемый уксусной эссенцией (лат. *essentia* — сущность). Соли и эфиры уксусной кислоты — *ацетаты*. Многие из них термически неустойчивы, что находит промышленное применение. Так, при термическом разложении ацетата кальция образуются карбонат кальция и ацетон:

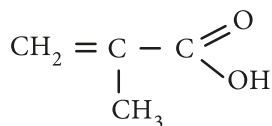


Акриловая и метакриловая кислоты

Важнейшими непредельными кислотами являются акриловая (пропеновая) и метакриловая (2-метилпропеновая) кислоты:

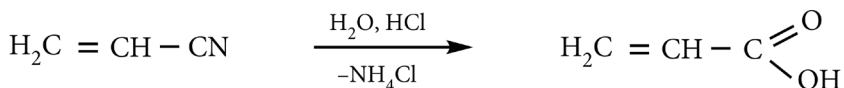


Акриловая кислота

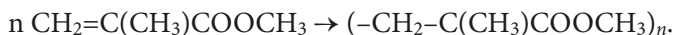


Метакриловая кислота

В промышленности акриловую кислоту получают окислением пропена в присутствии молибденового катализатора или гидролизом нитрила акриловой кислоты:

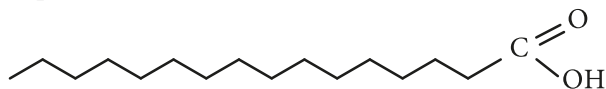


Для непредельных кислот характерны реакции как карбоновых кислот, так и алкенов. Наличие кратных связей обеспечивает непредельным кислотам и их эфирам способность вступать в реакции полимеризации. При полимеризации метилового эфира метакриловой кислоты образуется органическое стекло (плексиглас):

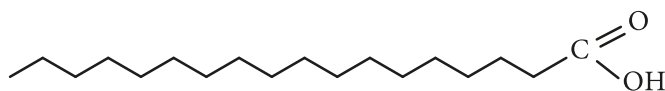


Высшие предельные и непредельные карбоновые кислоты

Важнейшими высокомолекулярными предельными карбоновыми кислотами являются пальмитиновая (гексадекановая), $C_{15}H_{31}COOH$, и стеариновая (октадекановая), $C_{17}H_{35}COOH$, кислоты, входящие в состав твердых природных жиров:



Пальмитиновая кислота



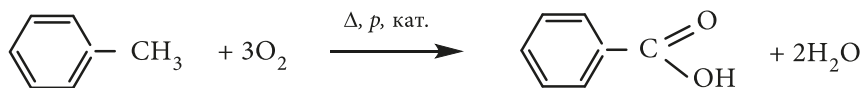
Стеариновая кислота

Их получают каталитическим окислением парафина или путем гидролиза жиров. Они используются при изготовлении мыла, а стеариновая кислота — в производстве стеариновых свечей. Непредельные высокомолекулярные карбоновые кислоты — олеиновая $C_{17}H_{33}COOH$ (в ее молекуле одна двойная связь), линолевая $C_{17}H_{31}COOH$ (в молекуле две двойные связи) и линоленовая $C_{17}H_{29}COOH$ (в молекуле три двойные связи) — входят в состав растительных масел. Молекулы всех перечисленных непредельных карбоновых кислот имеют заместители при двойных связях в *цис*-расположении.

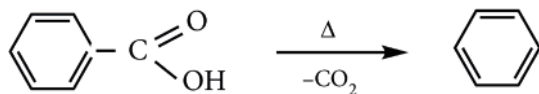
Непредельные кислоты сочетают в себе свойства алкенов и карбоновых кислот: вступают в реакции присоединения, образуют функциональные производные карбоновых кислот. Линолевая и линоленовая кислоты не могут синтезироваться в организме и поступают в него с растительными маслами, способствуя снижению содержания в крови холестерина. Способность непредельных кислот окисляться используется при изготовлении олифы из льняного и конопляного масел, в состав которых в виде сложных эфиров входят олеиновая и линолевая кислоты.

Бензойная кислота

Простейшим представителем ароматических карбоновых кислот является бензойная кислота C_6H_5-COOH — бесцветное кристаллическое вещество с температурой плавления $122^\circ C$, — плохо растворимая в холодной воде, но легко — в горячей. Она входит в состав различных природных смол, содержится в плодах и ягодах. В промышленности бензойную кислоту получают каталитическим окислением толуола кислородом воздуха при повышенных температуре и давлении в присутствии солей кобальта:



Отличительной особенностью ароматических кислот является их склонность к декарбоксилированию:



Ароматические кислоты сильнее алифатических, что объясняется акцепторными свойствами фенильного радикала. Соли бензойной кислоты — бензоаты — входят в состав лекарственных средств, используемых при ревматизме. Бензойную кислоту применяют в органическом синтезе для получения лекарственных препаратов, душистых веществ, красителей, а также в пищевой промышленности в качестве консерванта.

Двухосновные карбоновые кислоты

1. Двухосновные алифатические кислоты

В молекулах двухосновных карбоновых кислот имеются две карбоксильные группы. Дикарбоновые кислоты — кристаллические вещества с высокими температурами плавления — образуют свой гомологический ряд. В основе названий алифатических дикарбоновых кислот лежат названия соответствующих алканов. Присутствие двух групп -COOH в молекуле двухосновной карбоновой кислоты обозначают добавлением умножающей приставки «ди-» к окончанию «-овая» (табл. 7.1).

По сравнению с одноосновными дикарбоновые кислоты характеризуются более сильными кислотными свойствами, что объясняется электроноакцеп-

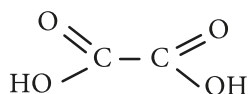
Таблица 7.1. Важнейшие представители дикарбоновых кислот

Название	Структурная формула	Температура плавления, °C
Щавелевая (этандиовая)	HOOC-COOH	190
Малоновая (пропандиовая)	$\text{HOOC-CH}_2\text{-COOH}$	136
Янтарная (бутандиовая)	$\text{HOOC-(CH}_2)_2\text{-COOH}$	185
Глутаровая (пентандиовая)	$\text{HOOC-(CH}_2)_3\text{-COOH}$	98
Адипиновая (гександиовая)	$\text{HOOC-(CH}_2)_4\text{-COOH}$	153

торным действием второй группы $-\text{COOH}$. При этом влияние одной карбоксильной группы на диссоциацию другой заметно снижается по мере удаления их друг от друга.

Первые два члена гомологического ряда, щавелевая и малоновая кислоты, в молекулах которых карбоксильные группы максимально сближены, способны при нагревании отщеплять оксид углерода(IV).

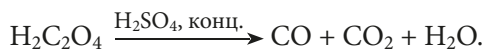
Щавелевая кислота. Щавелевая кислота $\text{HOOC}-\text{COOH}$ открывает гомологический ряд двухосновных карбоновых кислот. Соли и эфиры щавелевой кислоты называются *оксалатами*:



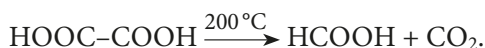
Они широко распространены в природе в листьях растений: щавеля и ревеня. Щавелевая кислота хорошо растворима в воде. При взаимодействии с раствором перманганата калия в серной кислоте щавелевая кислота проявляет восстановительные свойства:



При нагревании с концентрированной серной кислотой щавелевая кислота разлагается на оксиды углерода(II) и (IV), а также воду:

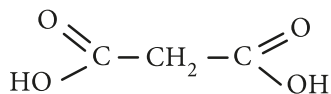


Декарбоксилирование щавелевой кислоты приводит к образованию муравьиной кислоты:

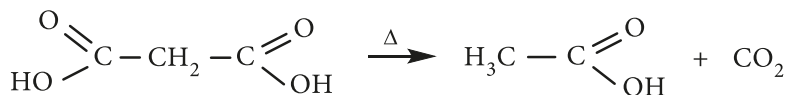


Щавелевая кислота применяется в текстильной, кожевенной и пищевой промышленности.

Малоновая кислота. При обычных условиях малоновая кислота — твердое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде:



В ее молекуле при одном углеродном атоме расположены две карбоксильные группы, что является причиной сравнительной термической неустойчивости этой кислоты: при нагревании малоновая кислота легко теряет CO_2 , образуя уксусную кислоту:

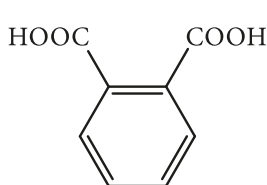


Атомы водорода метиленовой группы (CH_2), содержащие акцепторные заместители (COOH), являются кислыми и могут замещаться на металл.

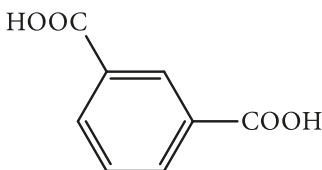
Следующие представители гомологического ряда дикарбоновых кислот, янтарная $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$ и глутаровая $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_3-\text{COOH}$, при нагревании легко дегидратируются, образуя циклические ангидриды. Адипиновая кислота $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ входит в состав чистящих средств для удаления ржавчины, а также применяется в производстве полиамидных волокон.

2. Двухосновные ароматические кислоты

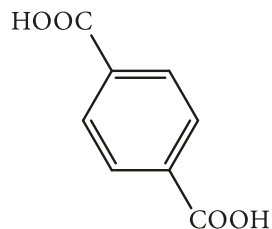
Ароматические кислоты с двумя карбоксильными группами существуют в виде трех позиционных изомеров: фталевой кислоты (*орто*-), изофталевой кислоты (*мета*-) и терефталевой кислоты (*пара*-):



Фталевая
кислота

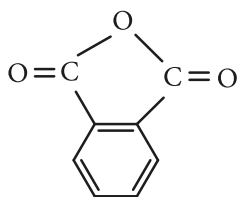


Изофталевая
кислота



Терефталевая
кислота

Ангидрид фталевой кислоты используется при синтезе красителей и синтетических смол.



Фталевый ангидрид

Терефталевая кислота применяется в качестве сырья в производстве волокна лавсан — продукта поликонденсации терефталевой кислоты и этиленгликоля.

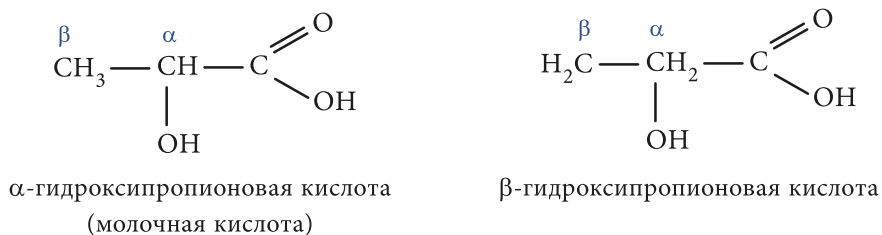
ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Константы кислотности pK_a муравьиной и уксусной кислоты равны соответственно 3,77 и 4,76. Чем объясняется различие в кислотности этих ближайших гомологов (чем меньше значение pK_a , тем сильнее кислота)?
2. Константы кислотности pK_a пропионовой ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$) и акриловой ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$) кислот равны соответственно 4,88 и 4,25. Чем объясняется различие в кислотности этих соединений?
3. Декарбоксилирование щавелевой кислоты используется в качестве лабораторного метода получения муравьиной кислоты. Какая двухосновная кислота может быть использована в подобной реакции для синтеза уксусной кислоты?
4. Известно, что акриловую кислоту получают гидролизом ее нитрила (акрилонитрила). Метакриловая кислота может быть также получена гидролизом соответствующего нитрила, который синтезируется из ацетона и синильной кислоты. Запишите соответствующие уравнения химических реакций, о которых идет речь в данной задаче.
5. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить синтез щавелевой кислоты, исходя из неорганических реагентов.
6. Предложите метод синтеза аспирина с использованием в качестве исходных реагентов уксусной и салициловой кислот.
7. Предложите метод синтеза терефталевой кислоты исходя из пропанола-1 и любых неорганических реагентов.
8. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие цепочки превращений веществ:
 - а) карбид алюминия \rightarrow этилформиат;
 - б) карбид кальция \rightarrow метилацетат.Укажите условия проведения реакций.
9. В пяти склянках без этикеток находятся карболовая кислота, муравьиная кислота, уксусный альдегид, глицерин и вода. Как химическим путем распознать, какое вещество в какой из склянок находится? Напишите уравнения реакций, отобразите ход распознавания в виде таблицы, отметьте признаки протекающих реакций.
10. В процессе декарбоксилирования 22 г предельной одноосновной карбоновой кислоты образовалось 11 г углеводорода. Выведите молекулярную формулу исходной кислоты. Составьте формулы изомеров и дайте им названия. Напишите уравнения реакций декарбоксилирования этих изомерных карбоновых кислот.
11. Вычислите массу эфира, образовавшегося при взаимодействии 55,2 г этанола с 92 г 75%-ного раствора муравьиной кислоты, если выход продукта реакции составляет 55 % от теоретически возможного.

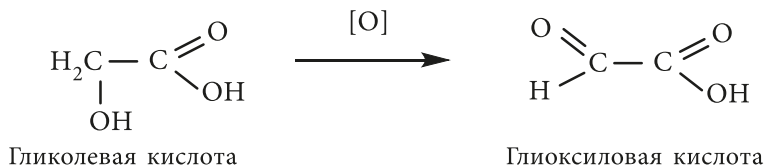
§ 42. ГИДРОКСИКИСЛОТЫ И КЕТОКИСЛОТЫ. ОПТИЧЕСКАЯ ИЗОМЕРИЯ

Гидроксикислоты и кетокислоты

Органические соединения, в молекулах которых наряду с карбоксильной группой содержится гидроксильная, называются *гидроксикислотами*. Простейшая из них — *гликолевая*, или гидроксиуксусная, $\text{HO}-\text{CH}_2\text{COOH}$. Следующий гомолог гидроксикислот уже может существовать в виде двух изомеров:

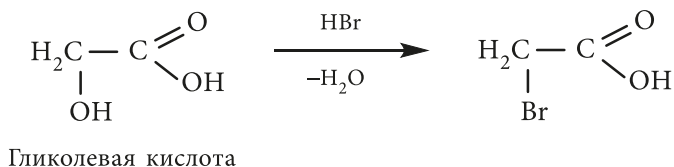


Наличие двух функциональных групп ($-\text{OH}$ и $-\text{COOH}$) обеспечивает этим кислотам свойства спиртов и кислот. Например, гликолевая кислота может окисляться подобно первичным спиртам до альдегидов с образованием глиоксиловой кислоты:

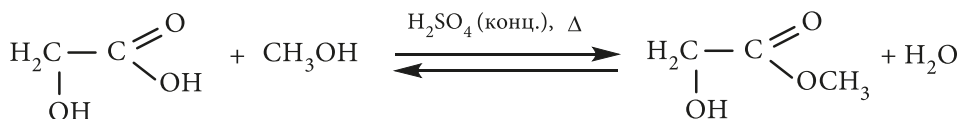


Кроме того, для гликолевой кислоты характерны следующие реакции:

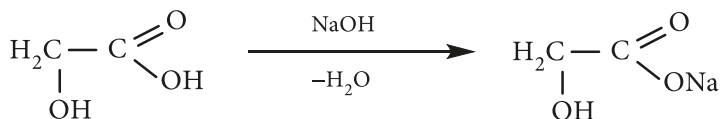
- реакция нуклеофильного замещения при взаимодействии с галогеноводородами:



- реакция этерификации:



— взаимодействие со щелочью:



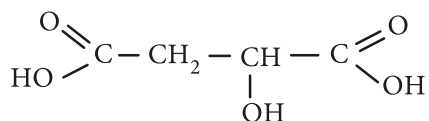
(Следует помнить, что спирты со щелочью практически не реагируют.)

При этом одновременное присутствие двух различных функциональных групп за счет взаимного влияния определяет и особые свойства гидроксикислот. Обладая отрицательным индуктивным эффектом, гидроксильная группа усиливает кислотные свойства. Таким образом, α-гидроксикислоты сильнее, чем обычные незамещенные карбоновые кислоты.

Среди гидроксикислот есть важные природные соединения: молочная, яблочная, винная, лимонная кислоты.

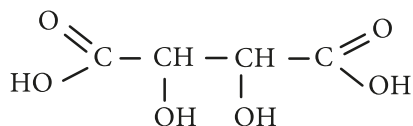
Молочная кислота $\text{H}_3\text{C}-\text{CHOH}-\text{COOH}$, обнаруженная впервые в прокисшем молоке и придающая ему кислый вкус, встречается в живом организме. При отсутствии кислорода глюкоза превращается в молочную кислоту (*анаэробный гликолиз* — расщепление сахара без воздуха). Этот процесс происходит в нашем организме при значительных физических нагрузках, и образовавшаяся молочная кислота накапливается в мышцах. С увеличением ее содержания мы ощущаем всё большую мышечную усталость.

Яблочная кислота — двухосновная кислота с одной гидроксильной группой:

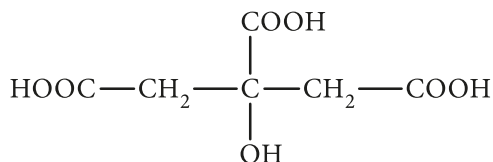


Она содержится в незрелых яблоках и других фруктах. Яблочная кислота — один из важных промежуточных продуктов в обмене веществ.

Винная кислота, обнаруженная в винограде, отличается от яблочной на одну гидроксильную группу:

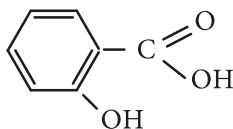


В плодах citrusовых содержится трехосновная гидроксикислота — *лимонная кислота*:

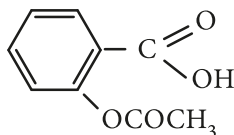


Лимонная кислота — важный промежуточный продукт в обмене веществ организма человека. Она принимает непосредственное участие в системе реакций, обеспечивающих организм энергией (так называемый *цикл трикарбоновых кислот*).

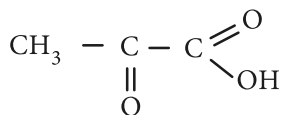
Среди ароматических гидроксикислот важное значение имеет *салициловая*, или *орто*-гидроксibenзойная, кислота, которая сочетает в себе свойства карбоновых кислот и фенола:



При ее взаимодействии с уксусным ангидридом образуется *ацетилсалициловая кислота* (аспирин) — хорошо известное жаропонижающее и болеутоляющее средство:



Примером важнейшей *кетокислоты*, т.е. кислоты, содержащей наряду с карбоксильной группой ($-\text{COOH}$) и карбонильную группу ($-\text{C}=\text{O}$), является *пировиноградная кислота*. При расщеплении в организме человека глюкозы, сопровождающемся значительным выделением энергии, наряду с другими продуктами образуется и пировиноградная кислота:



Пировиноградная
кислота

Оптическая изомерия

В 1815 году французский физик Жан-Батист Био (Jean-Baptiste Biot) обнаружил, что некоторые природные органические соединения в жидком состоянии или в растворах обладают способностью вращать плоскополяризованный свет (рис. 7.2).

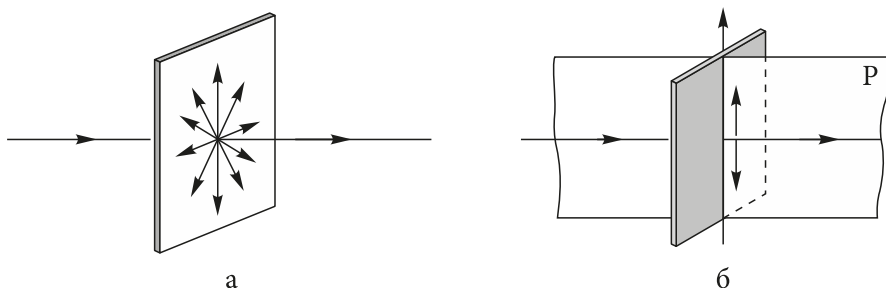
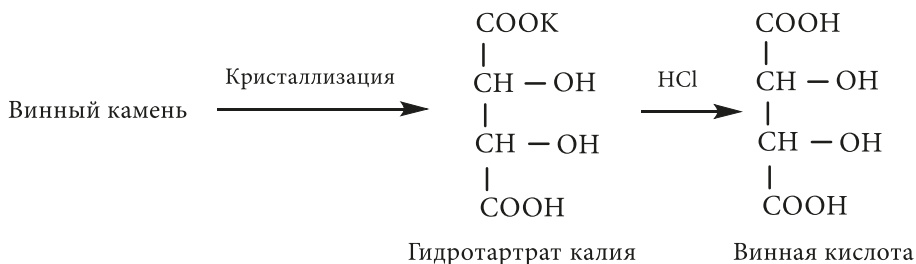


Рис. 7.2. Направления электромагнитных колебаний, перпендикулярных распространению световой волны в естественном свете (а) и в поляризованном свете (б)

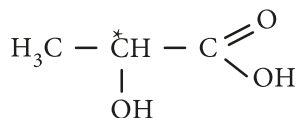
Такие соединения являются оптически активными. Оптическая активность вещества может быть определена при помощи специального прибора — поляриметра. Одним из природных веществ, у которых впервые была обнаружена оптическая активность, оказалась винная кислота, получаемая из отходов винодельческой промышленности. Винная кислота является двухосновой кислотой и содержится в виноградном соке в виде кислой натриевой соли (гидротартрата натрия). По мере того как имеющийся в виноградном соке сахар сбраживается в спирт, растворимость этой соли понижается, и она выделяется в виде илистого осадка, называемого винным камнем. После очистки путем кристаллизации соль подкисляют и получают винную кислоту:



В процессе кристаллизации обнаруживается еще одно вещество такого же состава ($C_4H_6O_6$), которое было названо виноградной, или рацемической, кислотой (лат. *racetius* — виноград). Важное различие винной и виноградной кислот состояло в том, что винная кислота и ее соли вращали плоскость поляризации света вправо, а виноградная кислота оказалась оптически неактивной.

Французский ученый Луи Пастер (Louis Pasteur) предположил, что существует связь между оптической активностью веществ в растворе и формой их кристаллов. В 1848 году он впервые осуществил разделение оптически неактивного соединения на оптически активные компоненты — антиподы, которые относились друг к другу как предмет к своему зеркальному изображению. Эти кристаллы не имеют плоскости симметрии и являются асимметричными.

Энантиомеры. Атом углерода, связанный с четырьмя различными атомами или группами атомов, называют *асимметрическим*. В структурных формулах такой углеродный атом обычно помечают звездочкой «*», как, например, в случае молочной кислоты:



Молочная кислота

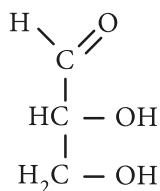
Поскольку в молекуле молочной кислоты имеется один асимметрический атом углерода, возможно существование двух ее пространственных изомеров, относящихся друг к другу как предмет и его зеркальное отображение. Соединения, содержащие асимметрический атом углерода, называются *асимметрическими*, или *хиральными* (от греч. *heir* — рука). Молекулы этих веществ не имеют никаких элементов симметрии. Хиральные объекты нельзя совместить друг с другом так, чтобы они полностью совпали, как, например, нельзя совместить правую и левую руки.

Изомеры, молекулы которых соотносятся друг с другом как предмет и его зеркальное отражение, называются *энантиомерами* (*оптическими*, или *зеркальными*, изомерами). Энантиомеры имеют одинаковое химическое строение, но различаются расположением атомов в пространстве. Это одна из разновидностей стереоизомерии (с другой разновидностью стереоизомерии — геометрической, или *цис-транс*-изомерией — вы уже знакомы в параграфах, посвященных алкенам). Энантиомеры характеризуются одинаковыми свойствами: у них совпадают температуры кипения и плавления, плотность и растворимость. Различаются они лишь по оптическим свойствам: вращают плоскость поляризованного света на один и тот же угол, но в противоположных направлениях. Соединения, вызывающие такое вращение, являются оп-

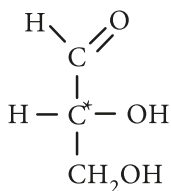
тически активными. Вот почему их еще называют *оптическими изомерами*. Если плоскость поляризации отклоняется вправо (по часовой стрелке) от наблюдателя, то оптический изомер называют *правовращающим* и записывают со знаком «+», в противоположном случае мы имеем дело с *левовращающим* изомером «-».

Эквимолярную смесь энантиомеров называют *рацемической* — от латинского имени виноградной кислоты (*racemus*), которая представляет собой смесь одинаковых количеств право- и левовращающих изомеров. Она оптически неактивна, и отклонения плоскости поляризованного света происходить не будет.

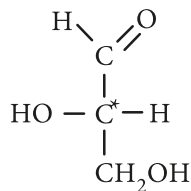
Живые организмы по-разному воспринимают энантиомеры. Еще в 1857 году Л. Пастер установил, что плесневой грибок *Penicillium glaucum* потребляет из рацемической смеси винных кислот только правовращающую винную кислоту, оставляя нетронутой левовращающую форму. Способ обозначения пространственных конфигураций был впервые предложен немецким химиком Эмилем Фишером в 1891 году. В качестве относительного стандарта был избран глицериновый альдегид:



В молекуле глицеринового альдегида имеется один асимметрический атом углерода, который помечен звездочкой. Правовращающему глицериновому альдегиду была произвольно приписана конфигурация (I), а левовращающему — (II). Конфигурацию правовращающего глицеринового альдегида условились обозначать латинской буквой D, а противоположную конфигурацию — буквой L.



D-глицериновый
альдегид



L-глицериновый
альдегид

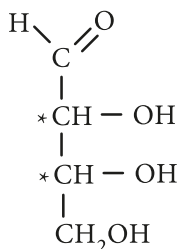


Якоб Хендрик Вант-Гофф (1852–1911)

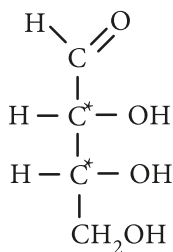
Якоб Хендрик Вант-Гофф (Jacobus Henricus van't Hoff) — выдающийся голландский химик, профессор Берлинского и Амстердамского университетов, основатель стереохимии, учения о химическом равновесии и химической кинетике, осмотической теории растворов; вывел закон осмотического давления (закон *Вант-Гоффа*). При вступлении в должность профессора прочел лекцию «Роль фантазии в науке»; действительный член Берлинской академии наук; опубликовал книги «Химия в пространстве» и «Очерки химической динамики». Вант-Гофф — первый Нобелевский лауреат по химии (1901). Нобелевскую премию получил за открытие законов химической динамики и осмотического давления.

С этих позиций изображенный выше глицериновый альдегид можно назвать D-глицериновым альдегидом. Все соединения, для которых экспериментально установлено, что конфигурация асимметрического центра у них такая же, как и у D-глицеринового альдегида, принадлежат к D-ряду.

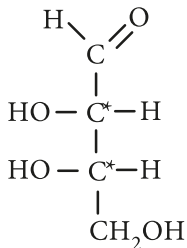
Диастереомеры. При наличии в молекуле нескольких асимметрических углеродных атомов число стереоизомеров увеличивается. Например, соединению структуры



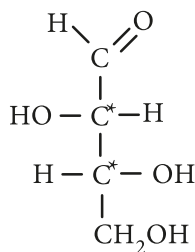
могут соответствовать следующие вещества:



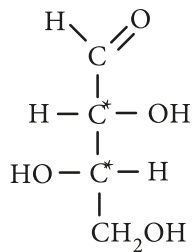
D-эритроза



L-эритроза



D-треоза

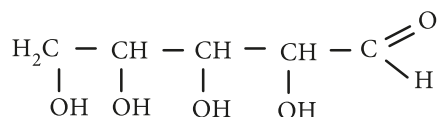


L-треоза

Число возможных стереоизомеров (N) можно определить как $N = 2^n$, где n — число асимметрических атомов углерода. Обратите внимание: D-, L-эритроза и D-, L-треоза соотносятся как предмет и его зеркальное изображение, вследствие чего являются энантиомерами. А вот пары других соединений — D-эритроза и D-треоза, L-эритроза и L-треоза, D-эритроза и L-треоза, L-эритроза и D-треоза — энантиомерами не являются; их молекулы не соотносятся как предмет и его зеркальное отображение. Такие изомеры называют *диастереомерами*. Диастереомеры отличаются друг от друга по свойствам.

ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. На примере 2-гидроксипропановой кислоты обсудите явление оптической изомерии, используя понятия «энантиомеры» и «рацемическая смесь».
2. Из данного перечня выберите вещества, для которых возможна оптическая изомерия. Составьте стереохимические формулы соответствующих энантиомеров: этанола, пропанола-2, бутанола-2, 2-хлорпропионовой кислоты, 3-хлорпропионовой кислоты, 2-фенилпропанола.
3. Составьте проекционные формулы стереоизомеров, отвечающих следующей формуле:

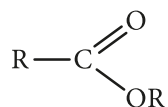


Определите, к какому ряду (D- или L-) принадлежит каждый из изомеров.

§ 43. СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ

Общие сведения о сложных эфирах

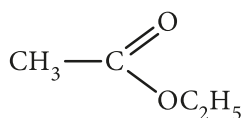
Сложные эфиры — функциональные производные карбоновых кислот, в молекулах которых гидроксильная группа $-\text{OH}$ замещена на остаток спирта (алкоксил) $-\text{OR}$:



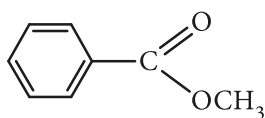
Эти вещества довольно широко распространены в природе. Они входят в состав эфирных масел растений, придавая им цветочный или фруктовый аромат. Сложные эфиры высших карбоновых кислот и высших спиртов называются восками. Пчелиный воск на 70 % состоит из сложных эфиров, главным образом пальмитиновой кислоты $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$ и миристинового спирта

$C_{14}H_{29}OH$ (нормальное строение углеродной цепи). Воск в природе является строительным материалом сотов пчелиных ульев, растительные воскоподобные вещества образуют защитную пленку на поверхности плодов и листьев.

В названиях сложных эфиров указываются имена спирта и кислоты, которые участвовали в образовании данного сложного эфира. Например, этилацетат (или этиловый эфир уксусной кислоты) — сложный эфир, образованный этиловым спиртом (CH_3CH_2OH) и уксусной кислотой (CH_3COOH), а метилбензоат (или метиловый эфир бензойной кислоты) — эфир, образованный метиловым спиртом (CH_3OH) и бензойной кислотой (C_6H_5COOH).



Этилацетат
(этиловый эфир
уксусной кислоты)

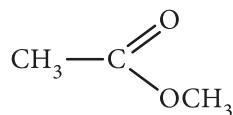


Метилбензоат
(метиловый эфир
бензойной кислоты)

Для сложных эфиров характерна межклассовая изомерия: сложные эфиры изомерны карбоновым кислотам состава $C_nH_{2n}O$. Например, молекулярной формуле $C_3H_6O_2$ соответствуют пропановая кислота и метилацетат:



Пропановая кислота
(пропионовая кислота)

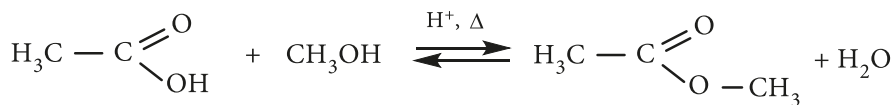


Метилацетат
(метиловый эфир
уксусной кислоты)

Получение сложных эфиров

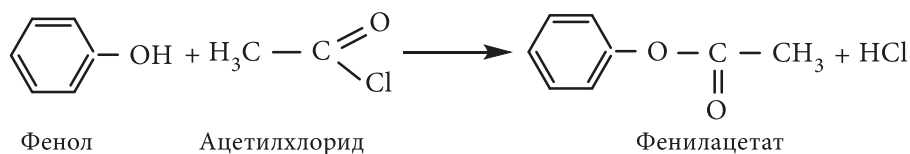
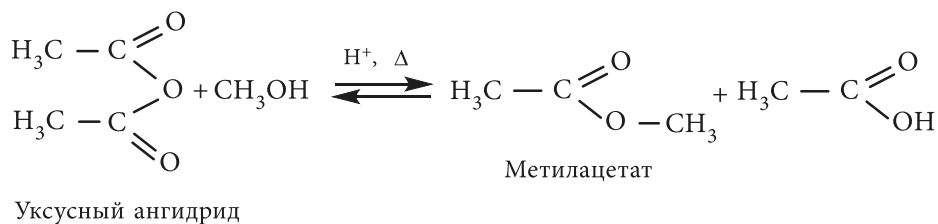
1. Реакция этерификации (взаимодействие карбоновых кислот со спиртами)

Поскольку данная реакция обратима, ее проводят в избытке одного из реагентов, либо равновесие смещается отгонкой образующегося эфира:

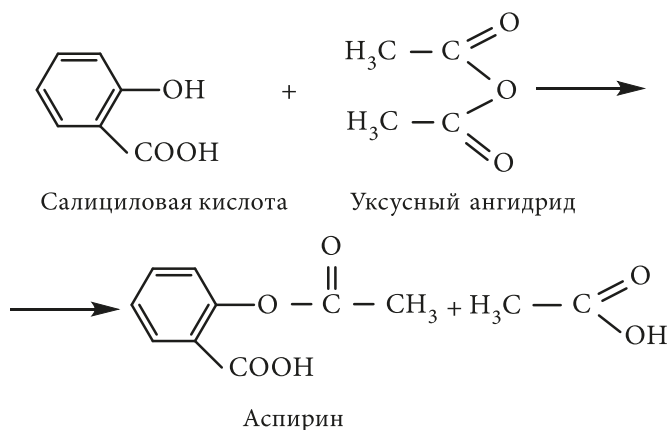


Метилацетат

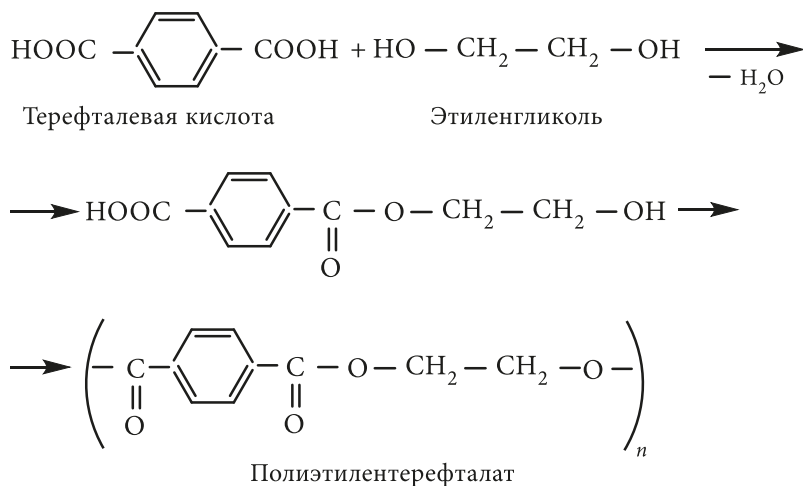
2. Взаимодействие функциональных производных карбоновых кислот (ангидридов, амидов, галогенангидридов) со спиртами



Эта реакция — взаимодействие салициловой (2-гидроксibenзойной) кислоты с уксусным ангидридом — лежит в основе получения аспирина (ацетилсалициловой кислоты):



Двухосновные кислоты и двухатомные спирты могут вступать в реакции поликонденсации. В качестве примера рассмотрим взаимодействие терефталевой (1,4-бензолдикарбоновой) кислоты с этиленгликолем. Сложный эфир, полученный из одной молекулы кислоты и одной молекулы спирта, содержит как гидроксильную, так и карбоксильную группы, следовательно он может вступать в подобную реакцию дальше. В результате получается полимерный продукт полиэтилентерефталат, который относится к группе сложных полиэфиров:



Физические свойства сложных эфиров

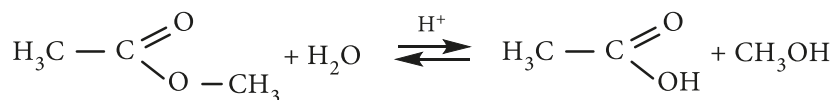
Сложные эфиры представляют собой в основном достаточно летучие бесцветные жидкости, нерастворимые в воде и обладающие сравнительно невысокими температурами кипения. Два последних свойства обусловлены отсутствием у сложных эфиров межмолекулярных водородных связей, в отличие от спиртов и кислот, из которых они образованы. Они легко смешиваются с неполярными органическими растворителями. Сложные эфиры низших карбоновых кислот и низших спиртов имеют ароматные фруктовые запахи, например:

- метиловый эфир масляной кислоты имеет аромат яблок;
- этиловый эфир масляной кислоты — аромат ананасов;
- пентиловый эфир муравьиной кислоты — аромат вишни;
- изопентиловый эфир муравьиной кислоты — аромат слив;
- изопентиловый эфир уксусной кислоты — аромат груш;
- пентиловый эфир уксусной кислоты — аромат бананов.

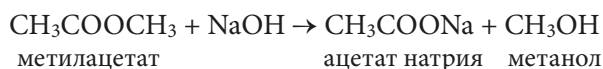
Химические свойства сложных эфиров

1. Гидролиз

Наличие поляризованной карбонильной группы активирует связь C–O–R, и она легко разрывается. Расщепление сложных эфиров под действием воды называется *гидролизом* или *омылением*. Реакция кислотного гидролиза сложных эфиров обратима:

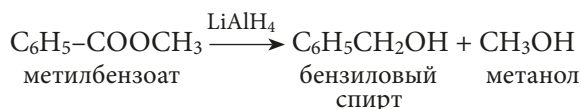


Реакция щелочного гидролиза необратима и протекает с образованием соли карбоновой кислоты и спирта:



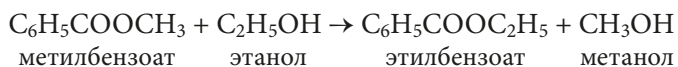
2. Реакция восстановления

Сложные эфиры могут быть восстановлены до соответствующих первичных спиртов с использованием алюмогидрида лития или натрия в изопропиловом спирте:



3. Реакция переэтерификации

Реакция переэтерификация заключается во взаимодействии сложного эфира со спиртом. В реакции происходит обмен спиртовыми радикалами с образованием новых сложного эфира и спирта:



Сложные эфиры в быту и промышленности

Сложные эфиры малотоксичны, и это свойство определяет их применение в пищевой и парфюмерной промышленности в качестве отдушек и усилителей запаха.

Сложные эфиры (главным образом эфиры уксусной кислоты) являются прекрасными растворителями органических веществ и полимеров. В первой половине XX века практическое использование нашли полимеры метилового эфира метакриловой кислоты. В Германии был запатентован промышленный способ производства нового материала под названием «плексиглас». Этот материал стоек и прозрачен, хорошо окрашивается и проявляет устойчивость к ультрафиолетовому облучению. Из него изготавливают органическое стекло, которое легче обычного стекла и к тому же не бьется. Акриловая кислота была впервые синтезирована в 1843 году, а позднее нашли применение ее эфиры, способные полимеризоваться.

Из винилацетата — сложного эфира уксусной кислоты и непредельного винилового спирта — в результате процесса полимеризации был получен поливинилацетат. Сложные эфиры двухосновных кислот используются в качестве пластификаторов, т. е. добавок, придающих полимерным материалам пластичность, морозостойкость, расширяющих интервал их высокоэластичного состояния. Пластификаторы применяют в производстве пластмасс, резины, искусственной кожи, лакокрасочных материалов.

ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Два изомерных органических вещества имеют состав C_2H_4O . Одно из них реагирует с раствором карбоната натрия с выделением углекислого газа, другое не взаимодействует с этим реагентом, но при нагревании с гидроксидом натрия образует спирт и соль. Что это за вещества? Напишите уравнения соответствующих реакций.
2. Уксусноэтиловый эфир и масляная кислота являются межклассовыми изомерами, следовательно имеют одинаковую молекулярную массу. У какого из веществ температура кипения выше? С чем это связано? (Температура кипения этилацетата составляет $+77^\circ C$, масляной кислоты $+164^\circ C$.)
3. Напишите структурные формулы нескольких изомеров состава: а) $C_4H_8O_2$; б) $C_4H_{10}O$. Дайте им названия. Укажите классы соединений, к которым они относятся. Существуют ли водородные связи между молекулами предложенных вами изомеров? Чем различаются свойства изомеров, способных образовывать водородные связи, и тех, у которых эти связи отсутствуют?
4. Винтергриновое масло, используемое для согревающих растираний с целью снятия мышечных и ревматических болей, представляет собой метиловый эфир 2-гидроксibenзойной кислоты (метилсалицилат). Напишите его структурную формулу и уравнения химических реакций, характеризующих свойства этого эфира.
5. Диметиловый эфир фталевой кислоты является репеллентом, т. е. обладает способностью отпугивать комаров, оводов, мух. Предложите схему его получения с использованием в качестве исходного органического соединения ацетилена и любых неорганических реагентов.
6. С помощью каких химических реакций можно различить следующие соединения: метилформиат и этилацетат; пропилхлорид и хлорангидрид пропионовой кислоты; масляную кислоту и этилацетат; уксусный ангидрид и бутанол-1; пропаналь и хлорангидрид уксусной кислоты?
7. Установите структурную формулу вещества А, имеющего состав $C_5H_{10}Cl_2$. В результате гидролиза вещество А превращается в соединение Б состава $C_5H_{10}O$. Продуктом окисления вещества Б при взаимодействии с раствором гидроксида натрия является соединение В, сплавление которого со щелочью приводит к образованию изобутана. Напишите химические реакции и укажите условия их проведения.
8. Органические соединения А и Б имеют общую формулу $C_4H_8O_2$. В результате щелочного гидролиза соединения А получаются два органических вещества: В и Г. При сплавлении В со щелочью образуется метан. Вещество Г реагирует с металлическим натрием с выделением водорода. Вещество Б вступает в реакцию

«серебряного зеркала», продуктом которой является соединение Д, способное образовывать сложные эфиры как с кислотами, так и со спиртами. Установите структурные формулы органических соединений А–Д и напишите уравнения соответствующих химических реакций.

9. Для полного гидролиза 3,52 г сложного эфира одноосновной карбоновой кислоты и одноатомного спирта потребовалось 0,040 моль гидроксида натрия. Определите молекулярную формулу сложного эфира и предложите структурные формулы возможных изомеров.
10. При нагревании 14,8 г бесцветной жидкости с избытком концентрированной серной кислоты получили 8,96 л (н. у.) газа, имеющего плотность по водороду 14. При пропускании этого газа в раствор брома в четыреххлористом углероде объем газа уменьшился ровно вдвое, а плотность не изменилась. Какое вещество нагревали с серной кислотой?

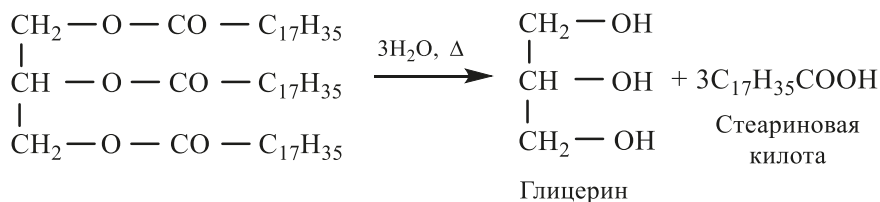
§ 44. ЖИРЫ: СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ И РОЛЬ В ПРИРОДЕ

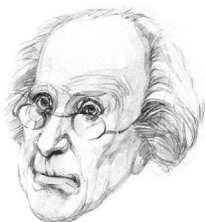
Анализ и синтез жиров

Использование жиров в повседневной жизни началось еще в первобытном обществе. Животные и растительные жиры являются одним из основных компонентов пищи; их применяли также в качестве смазки, косметического средства, топлива, а затем и для освещения улиц и жилищ.

В 1779 году шведский химик Карл Вильгельм Шееле, нагревая оливковое масло с кислотой, получил вязкую желтоватую жидкость, сладкую на вкус. Новое вещество было названо глицерином. Позднее выяснилось, что глицерин входит в состав всех жиров. Долгое время считали, что жиры являются кислотами, так как со щелочами они образуют соли кислот — *мыла*.

Французскому химику Мишелю Шеврёлю (Michel Eugène Chevreul) удалось первому установить, что жиры есть не что иное, как сложные эфиры трехатомного спирта глицерина. В 1811 году Шеврёль показал, что при гидролизе жиров как животного, так и растительного происхождения образуются глицерин и карбоновые кислоты. Так были открыты восемь неизвестных ранее карбоновых кислот: стеариновая, олеиновая, масляная, капроновая и др.

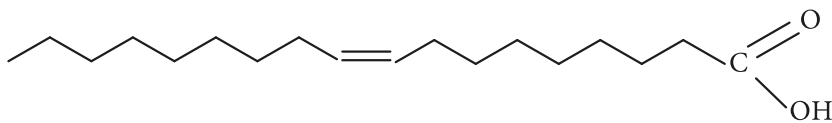


**Мишель Шеврёль (1786–1889)**

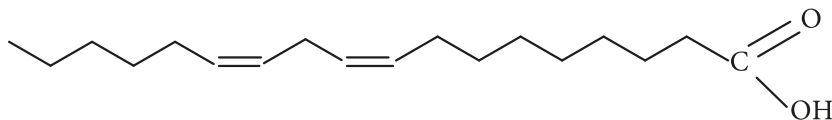
Французский химик, доказавший, что жиры представляют собой сложные эфиры глицерина и жирных кислот. Разработанный Шеврёлем метод получения индивидуальных жирных кислот (стеариновой, олеиновой, капроновой, каприновой, валериановой, масляной и др.) нашел важное практическое применение в производстве высококачественных свечей.

В начале XIX века гидролизом жиров были выделены многие кислоты с четным числом углеродных атомов от C_6 до C_{18} . Так, обнаруженная в лавровом масле карбоновая кислота, содержащая 12 углеродных атомов, была названа лауриновой (на первых порах ее называли лавровой), а выделенная из масла арахиса кислота, включающая 20 атомов углерода, стала называться арахисовой. В коровьем масле содержится масляная кислота $CH_3CH_2CH_2COOH$.

В конце 1980-х годов из рыбьего жира были выделены непредельные кислоты, оказывающие благотворное влияние на деятельность сердечно-сосудистой системы:

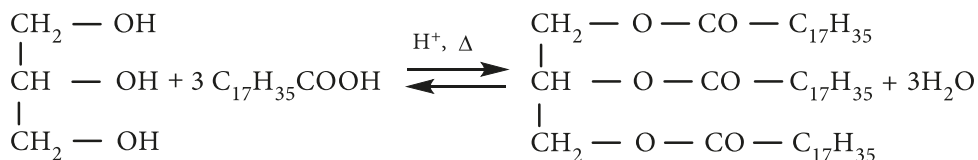


Олеиновая кислота



Линолевая кислота

Если Шеврёль первым осуществил разложение природных жиров, то другому французскому химику, Марселену Бертло, удалось их впервые синтезировать из глицерина и высокомолекулярных карбоновых кислот:

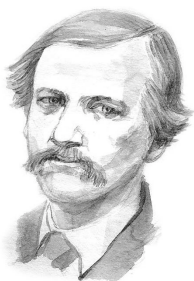


Строение и состав жиров

К середине XIX века было установлено, что жиры представляют собой сложные эфиры трехатомного спирта глицерина и высших карбоновых кислот (поэтому их называют жирными). Высшие кислоты содержат в молекуле от 10 атомов углерода и более, хотя в составе жиров встречаются и более простые кислоты (например, масляная, капроновая кислоты). Молекулы жиров содержат остатки как предельных, так и непредельных кислот, имеющих четное число углеродных атомов и неразветвленный углеродный скелет:

$\text{CH}_2 - \text{O} - \text{CO} - \text{R}$	$\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$	масляная кислота
$\quad $	$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$	пальмитиновая кислота
$\text{CH} - \text{O} - \text{CO} - \text{R}'$	$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$	стеариновая кислота
$\quad $	$\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$	олеиновая кислота
$\text{CH}_2 - \text{O} - \text{CO} - \text{R}''$	$\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$	линолевая кислота
	$\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{COOH}$	линоленовая кислота

Масляная, пальмитиновая и стеариновая кислоты являются предельными кислотами. Название пальмитиновой кислоты указывает на первоисточник ее получения — пальмовое масло, извлекаемое из ядер кокосового ореха. В пальмовом масле содержится до 35–40 % пальмитиновой кислоты. Из стеариновой кислоты (греч. *stear* — жир, сало) Шеверль предложил изготавливать стеариновые свечи, поскольку использовавшиеся до этого сальные свечи сильно чадили. До XIX века для освещения улиц и домов применяли китовый жир или сало. Помимо того, что пищевое сырье расточительно расходовалось для технических целей, это привело к массовому истреблению редких животных.

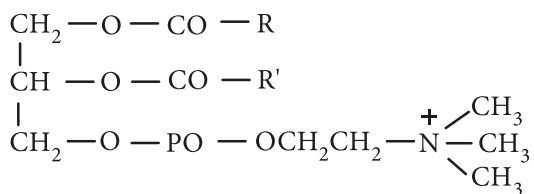


Пьер Эжен Марселен Бертло (1827–1907)

Французский химик, профессор химии Высшей фармацевтической школы в Париже и Коллеж де Франс, член Парижской АН (1873), член-корреспондент Петербургской АН; министр просвещения и иностранных дел. Является одним из основоположников термохимии. Взаимодействием глицерина и жирных кислот Бертло получил аналоги природных жиров; осуществил синтезы многих органических соединений: метана, ацетилена, бензола, муравьиной кислоты и др.; впервые получил этиловый спирт гидратацией этилена в присутствии серной кислоты.

Стеариновые же свечи давали яркое пламя, не образовывали копоти и не загрязняли воздух. В 1825 году Шеврёль совместно с французским химиком и физиком Жозефом Луи Гей-Люссаком (Joseph Louis Gay-Lussac) получили патент на производство стеариновых свечей. В скором времени стеарин — смесь высших предельных карбоновых кислот — стали получать не из жира, а каталитическим окислением парафина.

Природные жиры, как правило, являются смешанными сложными эфирами, т.е. их молекулы образованы разными кислотами. Сложные эфиры глицерина называют *глицеридами*. Таким образом, жиры — смесь глицеридов различных карбоновых кислот. Пальмитиновая и стеариновая кислоты (предельные) входят в состав твердых жиров, а олеиновая, линолевая, линоленовая (непредельные) — в состав жидких жиров. Последние являются незаменимыми жирными кислотами, способствующими предотвращению атеросклероза. Олеиновая кислота входит в состав всех природных жиров и масел, а также важнейшего компонента клеточных мембран — фосфолипида лецитина:



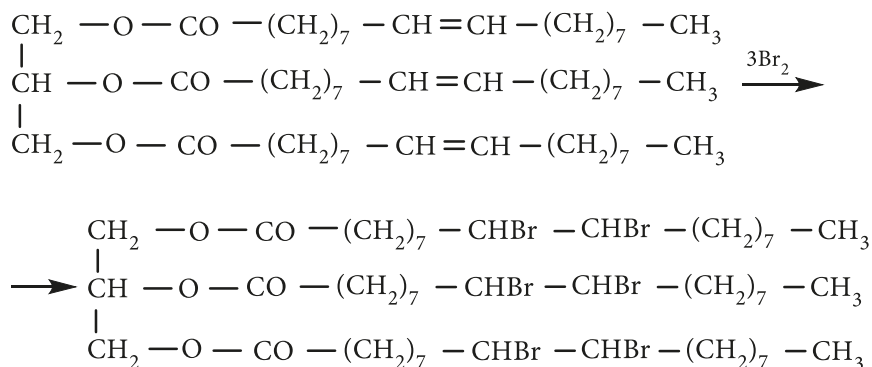
Основная составляющая оливкового масла — триолеат глицерина. В составе льняного масла обнаружена непредельная линоленовая кислота, в молекуле которой три двойные связи. Это является причиной того, что масла (жидкие жиры) легко подвержены окислению («высыхающие масла»).

Физические и химические свойства жиров

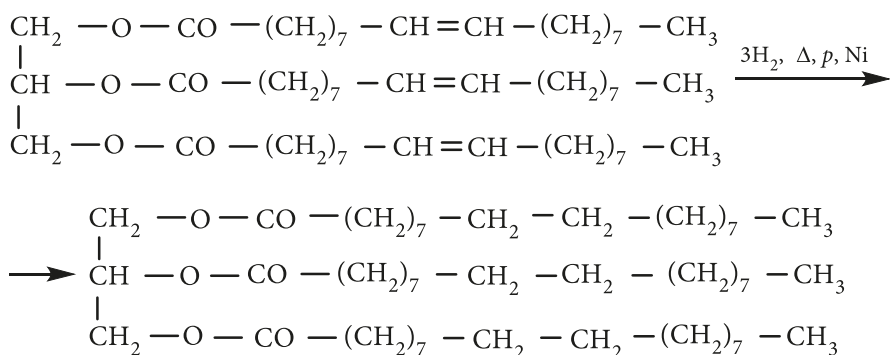
Физические свойства жиров. Жиры нерастворимы в воде, но хорошо растворяются в неполярных органических растворителях — бензоле, четыреххлористом углероде, *n*-гексане. Жиры и масла можно нагревать до более высоких температур, чем воду. Они начинают пригорать лишь при температурах 200–300 °С.

Химические свойства жиров. При расщеплении и окислении жиров в организме выделяется значительное количество энергии, необходимой для протекания жизненно важных эндотермических процессов, поддержания постоянной температуры тела. Хорошо известно, что жир выполняет в живом организме роль резервного топлива и теплоизолирующей оболочки.

Остатки непредельных кислот в жирах сохраняют свойства алкенов. В первую очередь это обесцвечивание бромной воды (реакция электрофильного присоединения) и раствора перманганата калия. Так, для триолеата (сложного эфира глицерина и непредельной олеиновой кислоты) обесцвечивание бромной воды происходит в соответствии со следующей реакцией:



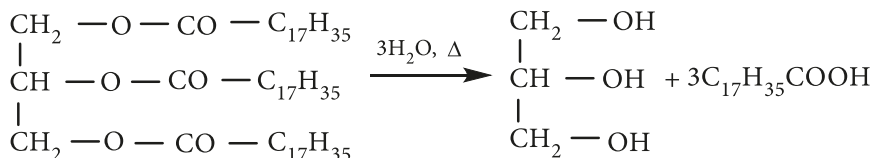
Сливочное масло также содержит некоторое количество остатков непредельных кислот. Одним из показателей качества жиров и масел является так называемое иодное число — масса иода (в граммах), присоединяющегося к 100 г жира. Качественной реакцией с бромной водой можно отличить натуральное сливочное масло от маргарина. Твердые жиры животного происхождения более ценны и дорогостоящи, чем жидкие растительные масла. Гидрированием двойных C=C связей в остатках непредельных кислот растительные масла превращают в аналог твердых жиров — саломас:



Саломас идет на изготовление маргарина и других продуктов питания.

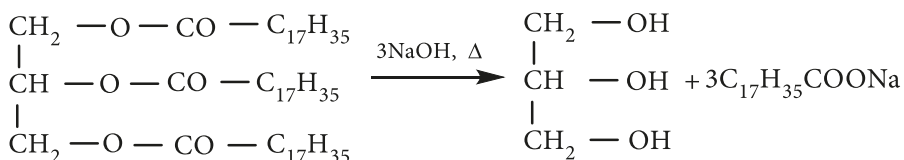
Одним из важнейших свойств жиров, как и других сложных эфиров, является реакция гидролиза. В незначительной степени гидролиз жира протекает

и при его хранении под действием влаги, света и тепла. Жир прогоркает, приобретая неприятный вкус и запах, обусловленные образующимися кислотами:

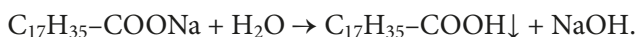


Многим известен характерный запах прогорклого сливочного масла — запах высвободившейся из жира при его гидролизе масляной кислоты.

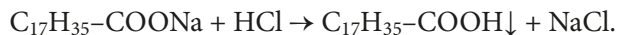
При нагревании тристеарата с водным раствором гидроксида натрия образуются глицерин и стеарат натрия:



Такой процесс принято называть омылением жира. Дело в том, что натриевые и калиевые соли высших карбоновых кислот являются мылами. Мыловарение — один из самых древних химических процессов, целенаправленно осуществляемых людьми. Мыла — это соли, образованные слабой карбоновой кислотой и сильным основанием; они подвергаются гидролизу по аниону $\text{R}-\text{COO}^-$. Например, гидролиз стеарата натрия твердого мыла) проходит следующим образом:



Соли высших карбоновых кислот вступают в реакции ионного обмена. Реакция идет до конца, поскольку образуется нерастворимая в воде слабая кислота:



Каков же механизм очищающего действия мыла?

Молекула соли высшей карбоновой кислоты имеет полярную ионную часть ($-\text{COO}^-\text{Na}^+$) и неполярный углеводородный радикал, содержащий 12–18 углеродных атомов. Полярная часть молекулы растворима в воде (гидрофильна), а неполярная — в жирах и других малополярных веществах (гидрофобна). В обычных условиях частицы жира или масла слипаются между собой, образуя в водной среде отдельную фазу. В присутствии мыла картина резко

меняется. При растворении мыла в воде соли диссоциируют. Неполарные концы молекулы мыла растворяются в каплях масла, полярные карбоксилат-анионы остаются в водном растворе. Подобный принцип действия и у синтетических моющих средств, в качестве которых используют натриевые соли сульфокислот $R-CH_2-O-SO_2-ONa$. Но при этом есть и некоторые особенности. Натриевые соли сульфокислот — сильные электролиты, они не подвергаются гидролизу, а их растворы имеют нейтральную реакцию. Синтетические моющие средства сохраняют свое действие даже в жесткой воде, что объясняется хорошей растворимостью их кальциевых и магниевых солей. Важным преимуществом синтетических моющих средств является и то обстоятельство, что они разлагаются биологическим путем, не вызывая загрязнения окружающей среды.

ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Напишите структурные формулы следующих веществ: а) трипальмитата; б) триолеата; в) диолеостеарата; г) пальмитата натрия; д) стеарата магния. Как можно объяснить физические свойства жиров исходя из их строения?
2. В чем заключается принцип действия моющих средств?
3. Что представляют собой синтетические моющие средства по химическому составу? Какими достоинствами и ограничениями они характеризуются?
4. Какими свойствами должен обладать продукт этерификации глицерина и линолевой кислоты? Запишите уравнение соответствующей реакции.
5. Составьте структурную формулу тристеарата и напишите уравнение реакции его омыления. Каково промышленное значение этой реакции?
6. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить цепочку превращений веществ: неорганические вещества \rightarrow жир трибутират. Укажите условия, при которых возможны данные превращения. Аргументируйте выбор исходных соединений, дайте названия веществам, образующимся в ходе реакций.

ГЛАВА 8

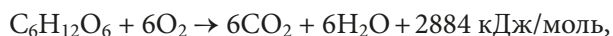
Углеводы

§ 45. КЛАССИФИКАЦИЯ УГЛЕВОДОВ. ГЛЮКОЗА

Общие сведения об углеводах и их классификация

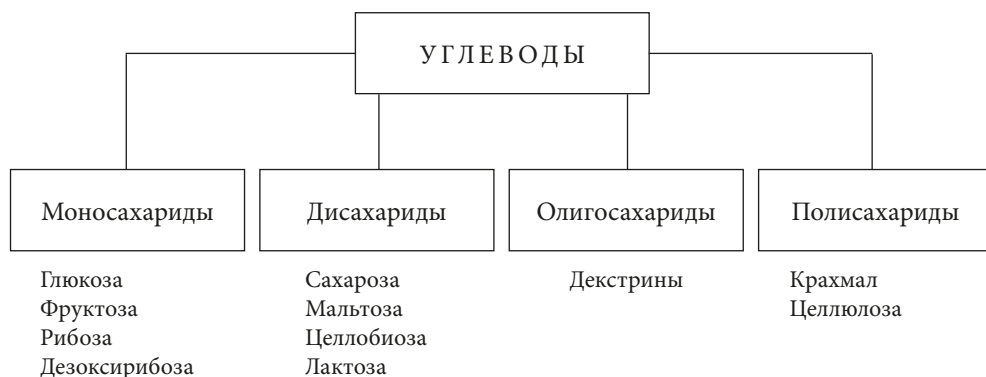
Углеводы — важный класс полифункциональных органических соединений природного происхождения, объединяющий низко- и высокомолекулярные вещества. К ним относятся сахара, крахмал, целлюлоза, некоторые антибиотики. Термин «углеводы» ввел в химическую науку в 1844 году профессор Дерптского (ныне Тартуского) университета Карл Эрнестович Шмидт (1822–1894), рассматривая их как «гидраты углерода» $C_m(H_2O)_n$ — соединения углерода с водой.

Углеводы широко распространены в природе, играют огромную роль в жизни человека, животных, растений, наряду с жирами и белками являются одними из основных продуктов питания. В живых организмах углеводы выполняют роль «топлива», при окислении которого выделяется энергия, необходимая для осуществления жизненно важных функций. Так, энергия, выделяемая при окислении в организме глюкозы, согласно следующей реакции:



расходуется на поддержание температуры тела, синтез белков и т. д.

Углеводы можно подразделить на моно-, ди-, олиго- (от греч. *oligos* — немного; включают от 3 до 10 остатков моносахаридов) и полисахариды. Схематически это представлено на рис. 8.1.



Ди-, олиго- и полисахариды подвергаются гидролизу до моносахаридов. Моносахариды гидролизу не подвергаются. Типичные моносахариды — глюкоза и фруктоза. Наиболее распространенными дисахаридами являются сахароза (тростниковый и свекловичный сахар), мальтоза, целлобиоза, лактоза (молочный сахар). К полисахаридам относятся крахмал и целлюлоза.

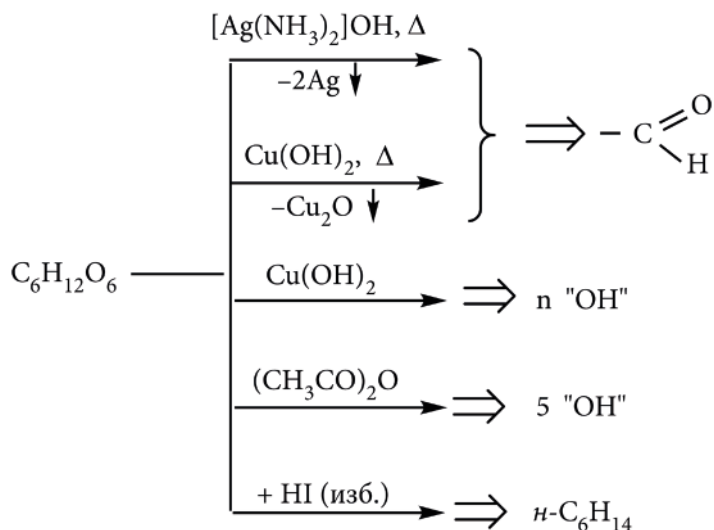
Моносахариды в зависимости от характера функциональной группы (альдегидной или кетонной) делятся на *альдозы* и *кетозы*. По числу атомов углеродной цепи в молекуле моносахарида они подразделяются на *триозы*, *тетрозы*, *пентозы*, *гексозы*, *гептозы* и т. д. В природе чаще всего встречаются пентозы и гексозы. Так, к гексозам относятся глюкоза и фруктоза ($C_6H_{12}O_6$).

Расшифровка структуры глюкозы

Молекулярная формула глюкозы — $C_6H_{12}O_6$. А какова же структура этого соединения? Представим основные результаты экспериментальных наблюдений в виде следующей схемы (см. с. 272).

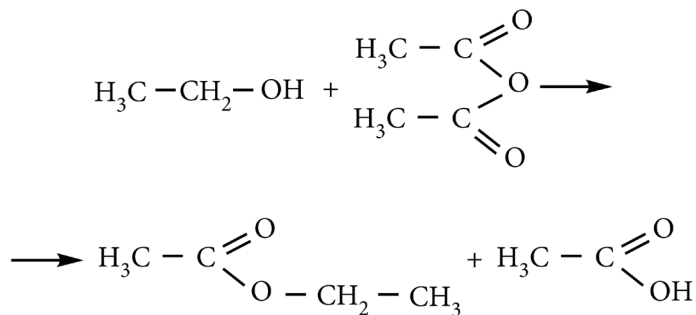
Присутствие альдегидной группы можно установить нагреванием раствора глюкозы с аммиачным раствором оксида серебра (реакция «серебряного зеркала») или со свежесажленным гидроксидом меди(II). В первом случае на стенках пробирки, в которой проводится эксперимент, появляется налет металлического серебра, во втором — наблюдается образование кирпично-красного осадка оксида меди(I). Альдегидная группа окисляется до карбоксильной $-COOH$, восстанавливая при этом ионы Ag^+ до металлического серебра, а ионы Cu^{2+} — до ионов Cu^+ .

Принадлежность глюкозы к многоатомным спиртам была доказана также с использованием гидроксида меди(II), но в других условиях — без нагревания. Характерный ярко-синий цвет образовавшегося комплекса указывает на при-



существование в молекуле глюкозы нескольких гидроксильных групп (качественная реакция на многоатомные спирты).

Наличие именно пяти групп OH впервые было установлено профессором Московского высшего технологического училища А. А. Колли. Для превращения всех гидроксигрупп в сложноэфирные понадобилось затратить на 1 моль глюкозы 5 моль уксусного ангидрида. Пример такого взаимодействия для одноатомного спирта представлен ниже:



Все гидроксигруппы в молекуле глюкозы находятся у разных атомов углерода: одновременное их присутствие у одного и того же углеродного атома привело бы к неустойчивой структуре и самопроизвольной дегидратации.

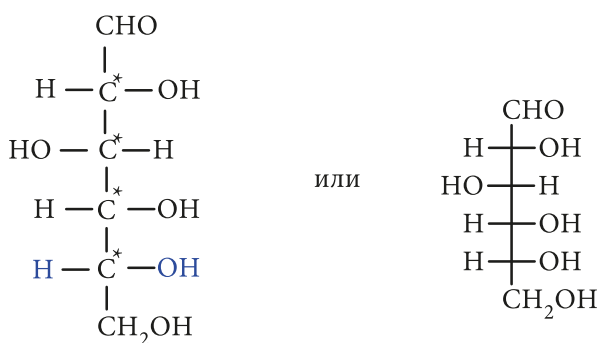
Неразветвленный характер углеродной цепи молекулы глюкозы был доказан ее восстановлением избытком иодоводорода до соответствующего алкана (восстановление по Бертелло). В результате такого превращения образуется *n*-гексан.



Герман Эмиль Фишер (1852–1919)

Немецкий химик-органик, профессор Мюнхенского и Берлинского университетов, удостоенный в 1902 году Нобелевской премии по химии за исследование углеводов и пуринов. Получил фенилгидразин («реактив Фишера»), который использовал для определения сахара в крови; синтезировал ряд сахаров, впервые применил для синтеза химических соединений ферменты, показав, что между ферментом и субстратом существует пространственное соответствие (известная модель «ключ — замок»). Предложил аминокислотную теорию белка; разработал методы синтеза *D*- и *L*-аминокислот.

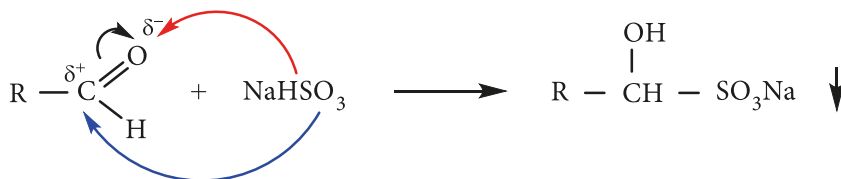
На основании полученных экспериментальных данных можно заключить, что глюкоза — пятиатомный альдегидоспирт. Структурная формула глюкозы выглядит так:



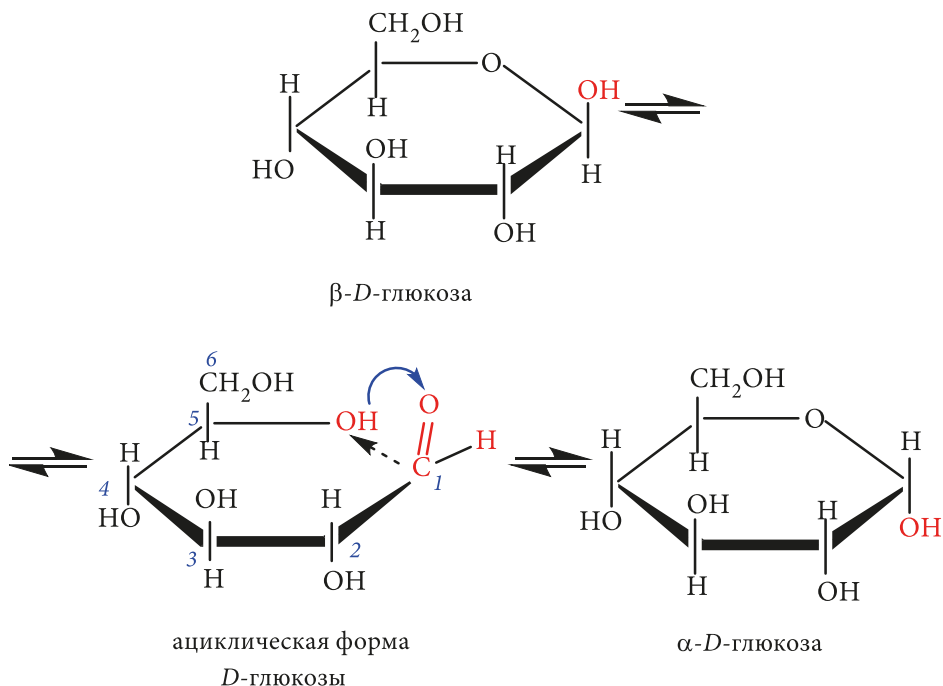
Изображаемые вторым способом структуры получили название проекционных формул Фишера (Hermann Emil Fischer).

Циклическая и открытая формы глюкозы

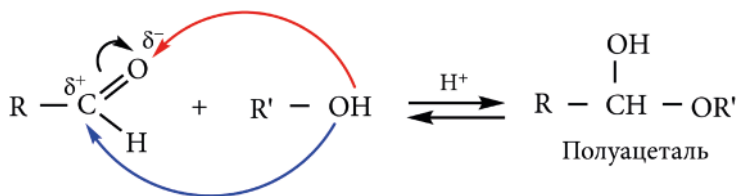
Итак, структурная формула глюкозы установлена, наличие альдегидной группы в ее молекуле надежно доказано. При этом оставалось неясным, почему глюкоза не вступает в некоторые реакции, характерные для альдегидной группы, например во взаимодействие с гидросульфитом натрия:



Поведение карбонильной группы в моносахаридах несколько сложнее, чем в простых альдегидах и кетонах. Благодаря свободному вращению относительно простых C–C связей в водном растворе альдегидная группа молекулы глюкозы оказывается сближена с гидроксильной группой при пятом углеродном атоме, в результате чего происходит внутримолекулярное присоединение группы –OH по карбонильной группе C=O с образованием циклической структуры (полуацетальная форма):

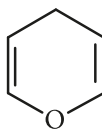


Продукты взаимодействия алифатических альдегидов со спиртами — полуацетали — неустойчивы, и равновесие смещено в сторону обратной реакции:



Полуацеталь глюкозы стабилизирован циклической структурой.

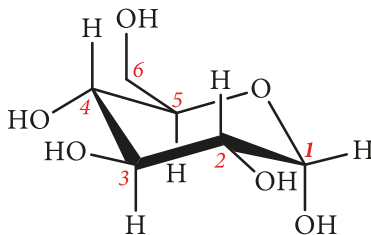
В процессе формирования цикла первый углеродный атом поворачивается, и над плоскостью цикла может оказаться либо атом водорода (α -форма), либо группа $-\text{OH}$ (β -форма). Образующиеся циклические формы глюкозы, находящиеся в водном растворе в равновесии друг с другом через открытую форму, называют α - и β -глюкопиранозами соответственно, поскольку шестичленный кислородсодержащий гетероцикл называется пираном.



Пиран

При этом суммарное содержание циклических форм глюкозы составляет 99,9 %, а открытой — всего лишь 0,1 %. А ведь только в молекуле открытоцепной формы глюкозы имеется альдегидная группа. Содержание β -формы обычно больше, чем α -формы (64 % и 36 % соответственно). Вот почему глюкоза вступает не во все реакции, характерные для альдегидной группы, а лишь в самые чувствительные, например в реакцию «серебряного зеркала» и взаимодействие с гидроксидом меди(II) при нагревании.

Циклическая и открытая формы глюкозы являются *таутомерами* (таутомеры — структурные изомеры, находящиеся в динамическом равновесии относительно друг друга). В кристаллах все моносахариды существуют только в циклических, главным образом пиранозных, структурах и, как показали спектральные исследования, их шестичленные циклы находятся в форме кресла:

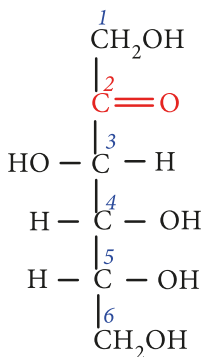


В получившейся циклической структуре при атоме C_1 образуется новая гидроксильная группа, называемая полуацетальным, или гликозидным, гидроксидом. Его реакционная способность по сравнению с другими группами $-\text{OH}$ в молекуле циклической глюкозы существенно выше.

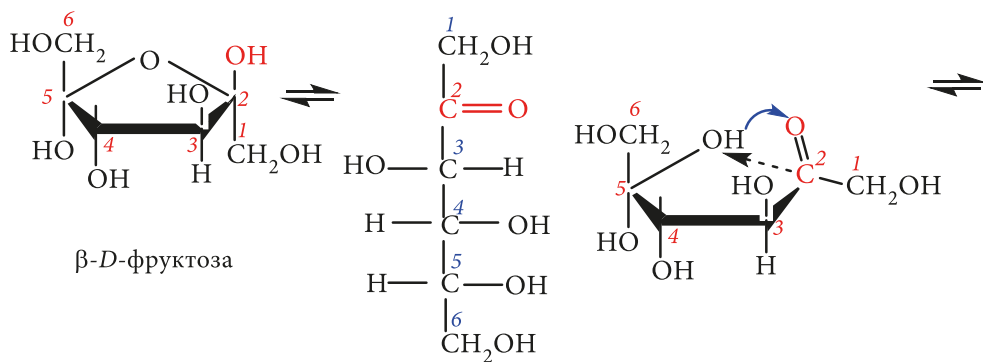
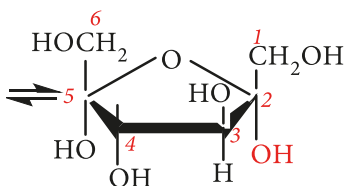
Все изложенное выше позволяет заключить, что для углеводов характерна как структурная изомерия (межклассовая и таутомерия), так и пространственная (геометрическая (α - β -глюкопиранозы), оптическая и конформационная).

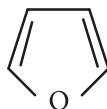
Фруктоза, рибоза, дезоксирибоза

Фруктоза. Молекулярная формула структурного изомера фруктозы $C_6H_{12}O_6$. В молекуле фруктозы у второго углеродного атома содержится карбонильная группа. Фруктоза — пятиатомный кетоспирт:

*D*-Фруктоза

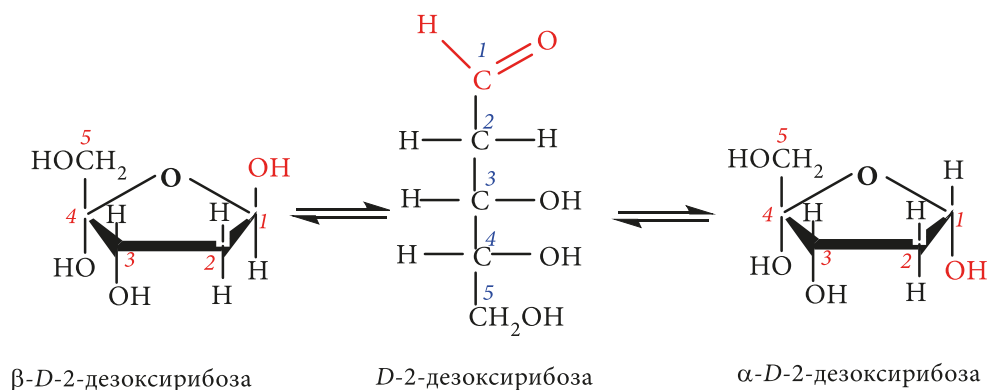
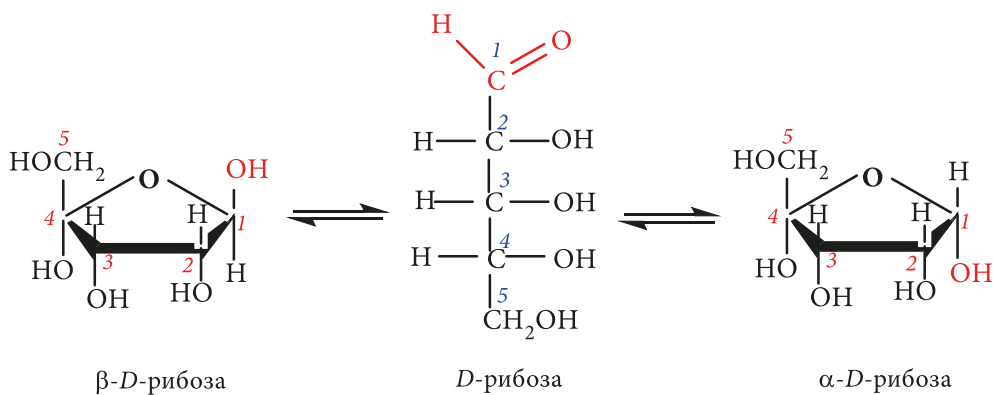
Фруктоза, подобно глюкозе, способна существовать в открытой и циклических формах:

Ациклическая
форма α -*D*-фруктоза



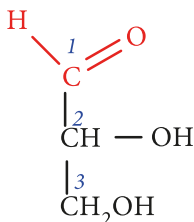
Фуран

Рибоза и дезоксирибоза. Представителями альдопентоз, входящих в состав нуклеиновых кислот, являются рибоза $C_5H_{10}O_5$ и дезоксирибоза $C_5H_{10}O_4$. Рибоза — четырехатомный альдегидспирт. Ее молекула содержит альдегидную и четыре гидроксильные группы. В молекуле дезоксирибозы при втором углеродном атоме отсутствует гидроксильная группа. Подобно гексозам, пентозы в растворе существуют в равновесных формах: открытой и циклических (фуранозных) — α - и β -.

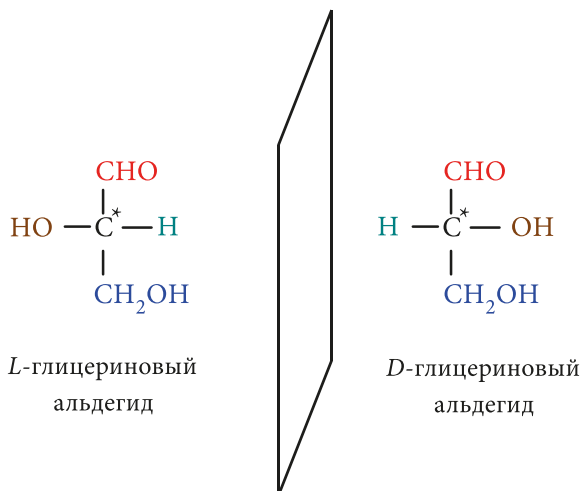


Стереизомеры моносахаридов

Простейший моносахарид (триоза) — глицериновый альдегид. Это двухатомный альдегидоспирт. Второй атом углерода в молекуле глицеринового альдегида содержит четыре различных заместителя, т. е. является асимметрическим:



Для подобных структур возможно существование оптических изомеров:



Тот изомер, у которого гидроксильная группа расположена справа от основной цепи, называют *D*-глицериновым альдегидом; если же группа OH расположена слева, это *L*-глицериновый альдегид. Все моносахариды относят к *D*- или *L*-ряду в соответствии с конфигурацией глицеринового альдегида по положению гидроксигруппы при наиболее удаленном от карбонильной группы асимметрическом атоме углерода. В природе обнаружены моносахариды только *D*-ряда. В молекуле глюкозы имеются четыре асимметрических атома углерода ($n=4$). В представленной структурной формуле они помечены звездочкой. Следовательно, возможно существование 16 ($N=2^n$) стереоизомеров. Все они известны: существуют в природе или получены синтетически. Записав структурные

формулы Фишера для всех 16 стереоизомеров глюкозы, отметим, что они образуют 8 пар оптических антиподов. Из двух антиподов в природе встречается только тот, который относится к *D*-ряду. Остальные стереоизомерные гексозы получены синтетически. Если два стереоизомера различаются расположением всех групп Н и ОН (например, *L*-глюкоза и *D*-глюкоза), они являются энантиомерами. Физические и химические свойства энантиомеров одинаковы. Они различаются только знаком вращения плоскости поляризации света. Однако для стереоизомеров, входящих в состав разных антиподных пар (например, глюкоза и галактоза), физические константы различны. Например, температура плавления *D,L*-глюкозы составляет 146 °С, а *D,L*-галактозы — 164 °С.

ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Приведите уравнения химических реакций, в которых глюкоза проявляет свойства альдегидов.
2. С помощью каких химических реакций можно доказать наличие в молекуле глюкозы: альдегидной группы; пяти гидроксильных групп; нормальной цепи углеродных атомов?
3. Какие типы изомерии характерны для класса углеводов?
4. Что такое таутомерия и чем она обусловлена в случае моносахаридов?
5. Стереоизомеры подразделяют на конформеры и конфигурационные изомеры. В свою очередь, последние подразделяется на энантиомеры и диастереомеры. Приведите соответствующие примеры стереоизомеров в ряду углеводов.
6. Из перечисленных соединений выберите те, в молекулах которых имеется асимметрический атом углерода: ацетилхлорид, молочная кислота, бутен-2, этанол. Составьте структурные формулы этих соединений, отметив знаком «*» асимметрический углеродный атом, запишите формулы энантиомеров в виде тетраэдрических моделей.

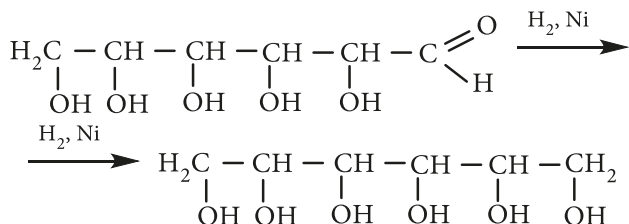
§ 46. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЛЮКОЗЫ И ЕЕ ПОЛУЧЕНИЕ

Химические свойства глюкозы

Наличие в молекуле глюкозы альдегидной и гидроксильных функциональных групп обеспечивает ей свойства альдегидов и спиртов: способность вступать в реакции восстановления, окисления, образовывать простые и сложные эфиры, взаимодействовать с гидроксидом меди(II) и др.

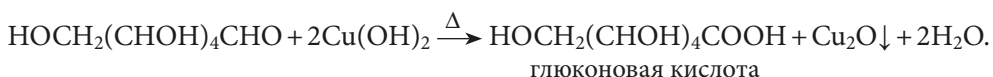
1. Реакции, характерные для альдегидной группы

Восстановление. Альдегидная группа глюкозы может восстанавливаться до спиртовой с образованием шестиатомного спирта сорбита:



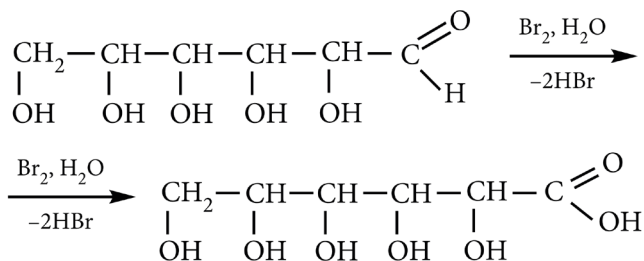
Сорбит — кристаллическое вещество, сладкое на вкус (вдвое слаще сахара) — впервые был выделен в 1872 году французским химиком Ж. Брусино из листьев рябины (лат. *sorbus* — рябина). Сорбит сладок и нетоксичен, используется в питании диабетиков, является промежуточным продуктом при получении аскорбиновой кислоты из глюкозы в промышленности.

Окисление. Глюкоза окисляется аммиачным раствором оксида серебра (реактив Толленса) и свежесажленным гидроксидом меди(II) (реактив Фелинга) в щелочной среде, восстанавливая ионы Ag^+ до металлического серебра и ионы Cu^{2+} до ионов Cu^+ . Углеводы подобного типа называют восстанавливающими:



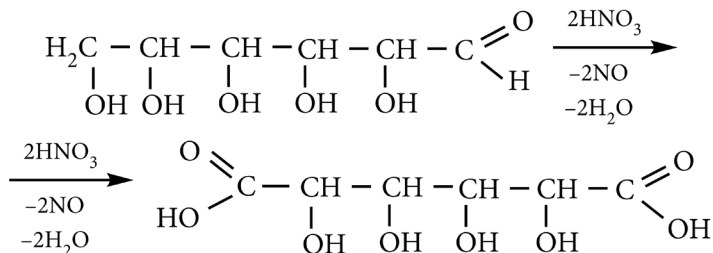
Образующееся соединение, называемое глюконовой кислотой, в щелочной среде неустойчиво и подвергается реакциям изомеризации и деструкции углеродного скелета.

Окисление глюкозы бромной водой (мягкое окисление) в нейтральной среде позволяет выделить глюконовую кислоту:



Глюконовая кислота

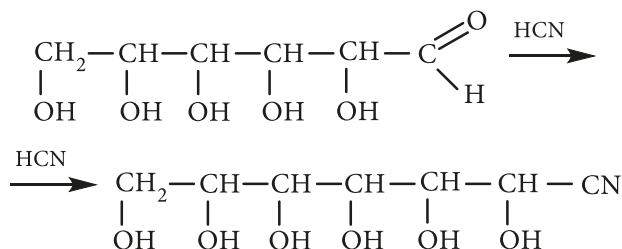
Окисление глюкозы разбавленной азотной кислотой (жесткое окисление) приводит к образованию двухосновной глюкаровой кислоты, в молекуле которой первый и шестой углеродные атомы окислены до карбоксильных групп:



Глюкаровая кислота

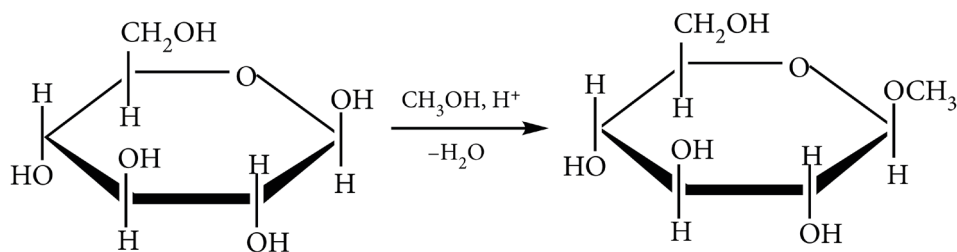
Структура углеродного скелета при этом не претерпевает изменений.

Реакции нуклеофильного присоединения (присоединение по карбонильной группе). В качестве примера рассмотрим взаимодействие глюкозы с синильной кислотой:



2. Реакции с участием гидроксильных групп

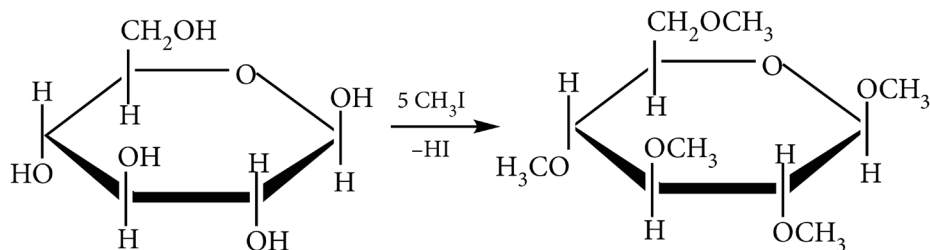
Образование глюкозидов. При действии метилового спирта в присутствии газообразного хлороводорода образуется (с участием гликозидного гидроксила) простой эфир — метилглюкозид:



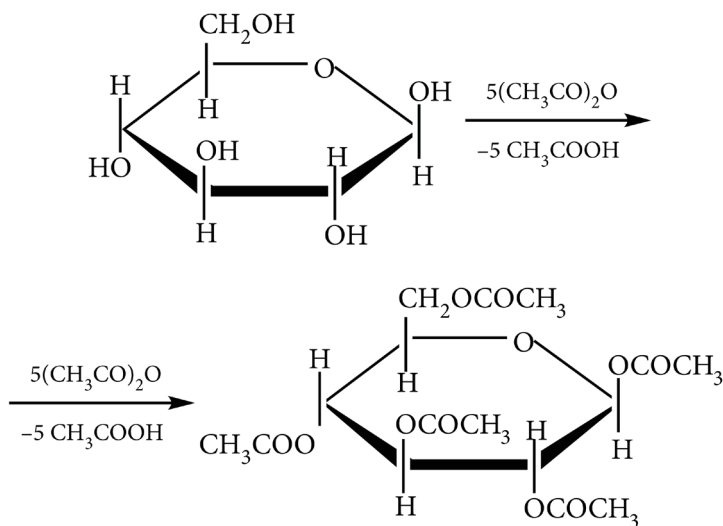
Полученное органическое соединение уже не способно вступать в реакцию «серебряного зеркала», поскольку отсутствие свободной, незамещенной гидроксильной группы при первом углеродном атоме делает невозможным равновесие между циклической и открыто-цепной формой. Подобного типа сахара называют невосстанавливающими.

Большинство моносахаридов редко встречаются в свободном виде. В природе они обнаруживаются в основном в виде гликозидов, т. е. связаны с остатками других моносахаридов, фенолов, спиртов и т. д.

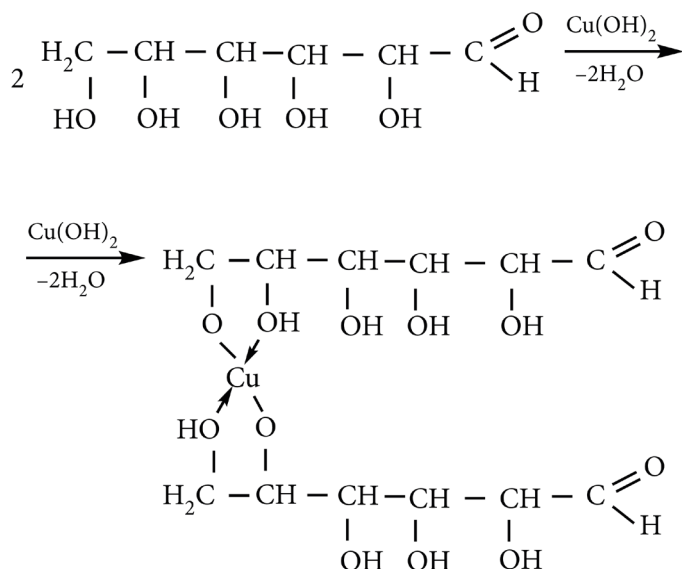
Образование простых и сложных эфиров. Простые эфиры образуются при взаимодействии избытка алкилгалогенидов со спиртами:



Сложные эфиры глюкозы могут быть получены при взаимодействии глюкозы с карбоновыми кислотами и ее функциональными производными: ангидридами и галогеноангидридами кислот. При избытке ацилирующего агента все спиртовые группы молекулы глюкозы переходят в сложноэфирные:



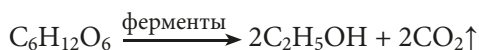
Взаимодействие с гидроксидом меди(II). Являясь многоатомным спиртом, глюкоза растворяет гидроксид меди(II) с образованием комплекса ярко-синего цвета (качественная реакция на многоатомные спирты):



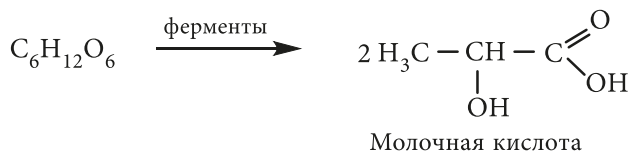
3. Брожение глюкозы

Брожение — процесс разложения глюкозы под действием микроорганизмов или ферментов, сопровождающийся расщеплением углеродных связей с выделением углекислоты. Различают спиртовое, молочнокислое и маслянокислое брожение.

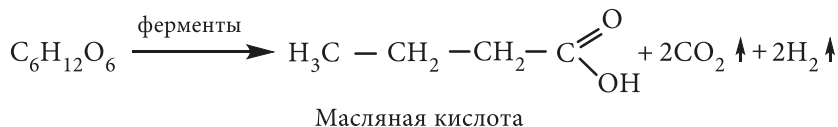
Спиртовое брожение глюкозы осуществляется под действием дрожжевых ферментов:



Молочнокислое брожение глюкозы с образованием молочной кислоты происходит под влиянием ферментов молочнокислых бактерий и используется в пищевой промышленности:



Маслянокислое брожение глюкозы приводит к образованию масляной кислоты:



Химические свойства фруктозы

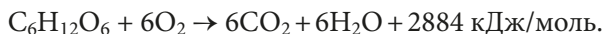
Химические свойства фруктозы определяются типом функциональных групп, содержащихся в ее молекуле, — кетонной и спиртовых. Фруктоза вступает в реакции, характерные для кетонов (восстановление, взаимодействие с HCN, со спиртами, гидразином и его производными и т. д.) и многоатомных спиртов (с галогеноводородами, образует простые и сложные эфиры, взаимодействует с Cu(OH)₂). По сравнению с глюкозой фруктоза труднее окисляется. Отличить фруктозу от глюкозы можно реакцией с бромной водой: фруктоза в эту реакцию не вступает.

Подобно глюкозе рибоза и дезоксирибоза могут окисляться и восстанавливаться, вступать в реакции с образованием простых и сложных эфиров.

Биологическое значение моносахаридов

Глюкоза — наиболее распространенный и важный моносахарид. Она обнаружена в соке винограда (отсюда еще одно название глюкозы — виноградный сахар), других ягод и фруктов, является структурным звеном ди- и полисахаридов, например сахарозы, клетчатки и крахмала. В крови взрослого человека содержится около 6 г глюкозы, которая полностью расходуется в течение 15 мин. Этот запас организм постоянно пополняет. Содержание глюкозы в крови регулирует гормон инсулин. При возрастании количества глюкозы увеличивается и выработка организмом инсулина. Если же такой механизм дает сбой, то говорят о серьезном заболевании — сахарном диабете. Из глюкозы в печени некоторых животных под действием ферментов синтезируется аскорбиновая кислота — первый из известных водорастворимых витаминов. Отсутствие в пище этого соединения вызывает цингу, с чем связано название указанной кислоты (греч. *a* — не + лат. *scorbutus* — цинга).

Во всех живых организмах углеводы выполняют роль «топлива», при окислении которого выделяется энергия, необходимая для осуществления жизненно важных функций. Так, при окислении глюкозы в организме выделяемая энергия расходуется на поддержание температуры тела, синтез белков и т. д.

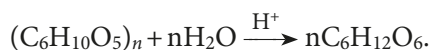


Глюкоза образуется в процессе фотосинтеза из углекислого газа и воды:



Фотосинтез — энергетическая основа биологических процессов. Запасание солнечной энергии происходит в удобной для биологического использования форме — молекулярной, в богатых энергией связях, в основном в сахарах и их производных.

В промышленности глюкозу получают гидролизом крахмала или целлюлозы:



Фруктоза (плодовый сахар) — кристаллическое вещество, температура плавления которого составляет 102–104 °С, сладкое на вкус, хорошо растворимое в воде, содержится в различных фруктах, плодах, пчелином меде, входит в состав ди- и полисахаридов, сока многих плодов, является ценным питательным продуктом. Фруктоза имеет более сладкий вкус, чем глюкоза и сахароза. По шкале «сладости» фруктозе соответствует 178 единиц, сахарозе — 100, глюкозе — 74.

Пентозы достаточно широко распространены в природе, где обычно существуют в циклической форме. Рибоза и дезоксирибоза в виде N-гликозидов с пуриновыми и пиримидиновыми основаниями входит в состав нуклеиновых кислот (ДНК и РНК).

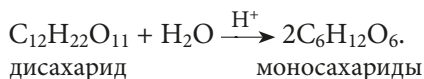
ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Почему глюкоза, являясь альдегидоспиртом, не вступает в реакцию с гидросульфитом натрия?
2. В трех склянках без этикеток находятся растворы глюкозы, глицерина и ацетальдегида. Как различить эти соединения с помощью одного реактива?
3. Как при помощи одного реактива распознать растворы следующих веществ: уксусной кислоты, пропаналя, глюкозы, глицерина, метанола? Напишите уравнения соответствующих реакций.
4. Шестиатомный спирт сорбит может быть получен восстановлением различных гексоз. Запишите уравнения соответствующих реакций и назовите исходные соединения.
5. Какой объем воды и какую массу 10%-ного раствора фруктозы необходимо взять для получения 2%-ного раствора фруктозы массой 200 г?

§ 47. ДИСАХАРИДЫ

Общие сведения о дисахаридах. Сахароза

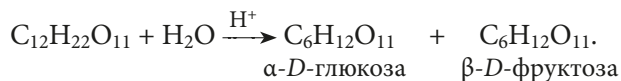
Дисахариды состоят из двух остатков моносахаридов, что установлено в процессе их гидролиза:



Циклические молекулы моносахаридов соединены друг с другом простой эфирной связью. Типичными дисахаридами являются сахароза, лактоза (молочный сахар), мальтоза, целлобиоза. Моносахариды соединяются между собой либо взаимодействием гликозидных гидроксильных групп (невосстанавливающие сахара), либо за счет гликозидного гидроксильного моносахарида одной молекулы и спиртовой гидроксильной группы другой (восстанавливающие сахара).

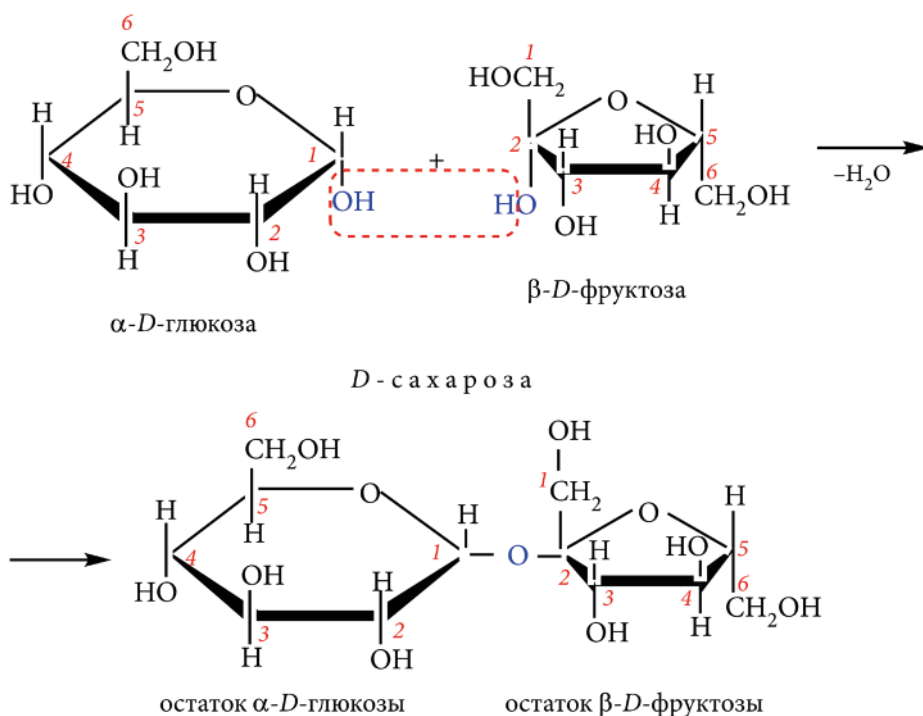
Сахароза (свекловичный или тростниковый сахар) — самый распространенный дисахарид с молекулярной формулой $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ и основным источником углеводов в пище человека. Сахар известен человечеству очень давно. На базарах Индии продавались всевозможные лакомства, приготовленные из сгущенного сока сахарного тростника — саркары. В русском слове «сахар», в греческом *sakchar*, латинском *saccharum*, английском *sugar* сохранилось звучание этого древнего и таинственного слова «саркара». Первый в России завод по переработке сахарного тростника был построен в 1719 году в Санкт-Петербурге. Рафинированная сахароза, полученная впервые в 1900 году, содержала 99,9 % индивидуального вещества.

Сахароза представляет собой белое кристаллическое вещество с температурой плавления 184–185 °С, хорошо растворимое в воде, имеющее сладкий вкус. Она содержится в соке сахарного тростника, сахарной свеклы и некоторых других растений. В клетках растений сахароза образуется под действием ферментов за счет отщепления молекулы воды от гликозидных гидроксильных групп двух моносахаридов. В результате гидролиза было установлено, что молекула сахарозы образована α -глюкозой и β -фруктозой:



Химические свойства сахарозы. На основании экспериментальных данных было установлено, что сахароза не восстанавливает серебро из аммиачного раствора оксида серебра и не образует оксид меди(I) при взаимодействии со свежеосажденным гидроксидом меди(II), т. е. не вступает в реакции, типичные для альдегидов, и является, таким образом, невосстанавливающим сахаром.

Значит, в составе этого дисахарида нет группы $C=O$, т. е. нет равновесия между циклической и открытой формами. Отсюда можно сделать вывод, что молекулы α -глюкозы и β -фруктозы соединены друг с другом с участием гликозидных гидроксильных групп. Формирование такой связи в молекуле дисахарида и препятствует переходу циклической формы в открытую, способную «откликаться» на реакции, типичные для альдегидов:

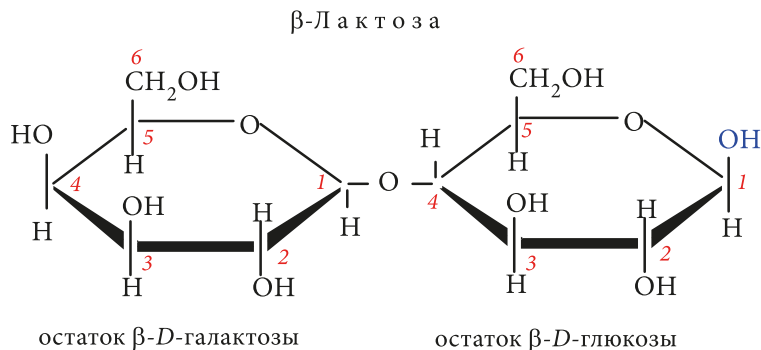


При этом сахароза вступает в реакции, характерные для многоатомных спиртов: образует растворимые в воде сахараты с гидроксидами металлов. В организме сахароза под действием фермента инвертазы превращается в эквимолярные количества глюкозы и фруктозы. Полученную смесь называют инвертным сахаром. Гидролиз сахарозы можно осуществить нагреванием ее водного раствора в присутствии сильных кислот.

Если после гидролиза сахарозы в реакционную смесь добавить аммиачный раствор оксида серебра или свежеосажденный гидроксид меди(II) и нагреть, обнаружим образование металлического серебра или кирпично-красного осадка оксида меди(I) соответственно.

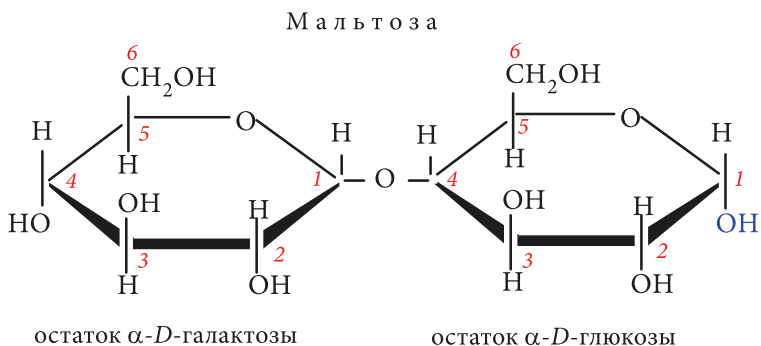
Лактоза, мальтоза и целлобиоза

Лактоза ($C_{12}H_{22}O_{11}$), или молочный сахар, — дисахарид, образованный двумя моносахаридами: β -D-галактозой и β -D-глюкозой:



Лактозу получают из молочной сыворотки. Содержание лактозы в женском молоке составляет ~8%. По сладости лактоза уступает обычному сахару (сахарозе): по шкале «сладости» ей соответствует всего лишь 16 ед. Относится к восстанавливающим сахарам. Используется при изготовлении лекарств в качестве средства, смягчающего горький вкус.

Мальтоза, так же как и рассмотренные выше дисахариды, является дисахаридом, характеризуется составом $C_{12}H_{22}O_{11}$. При ее гидролизе мальтозы образуется только α -глюкоза. В молекуле мальтозы остатки циклической глюкозы соединены между собой 1,4-гликозидной связью, т.е. в образовании связи участвуют гидроксильные группы первого углеродного атома одной молекулы (гликозидный гидроксил) и четвертого — другой (спиртовой гидроксил):



Мальтоза может быть получена путем ферментативного (с участием фермента диастазы) и кислотного гидролиза крахмала. Она представляет собой

белый кристаллический порошок, хорошо растворимый в воде. Мальтоза является восстанавливающим сахаром, поскольку один из остатков глюкозы сохранил гликозидный гидроксил. Следовательно, возможно равновесие с открыто-цепной формой мальтозы, содержащей альдегидную группу, которая и обеспечивает ее окисление реактивом Толленса и $\text{Cu}(\text{OH})_2$ до мальтобионовой кислоты. Являясь многоатомным спиртом, мальтоза вступает во все характерные для этого класса соединений реакции. При кислотном или ферментативном гидролизе с участием фермента мальтазы образуется α -глюкоза.

Целлобиоза ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) — дисахарид, молекулы которого состоят из двух остатков β -D-глюкозы; является продуктом гидролиза целлюлозы; восстанавливает серебро из аммиачного раствора оксида серебра и образует Cu_2O при взаимодействии с гидроксидом меди(II) при нагревании. Таким образом, целлобиоза — восстанавливающий дисахарид, а значит, ее молекула содержит гликозидный гидроксил.

ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Напишите структурную формулу дисахарида, состоящего из двух остатков α -глюкозы, но в отличие от мальтозы являющегося невосстанавливающим дисахаридом. Охарактеризуйте его химические свойства.
2. С помощью каких реакций можно различить сахарозу, глюкозу, фруктозу и мальтозу?
3. Даже великие химики нередко ошибались. Одним из первых элементный состав сахарозы определил А. Л. Лавуазье (Antoine Laurent de Lavoisier), который получил следующие результаты: углерод — 28 %, водород — 8 %, кислород — 64 %. Вычислите действительное содержание этих элементов в сахарозе, зная ее молекулярную формулу $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$.

§ 48. ПОЛИСАХАРИДЫ

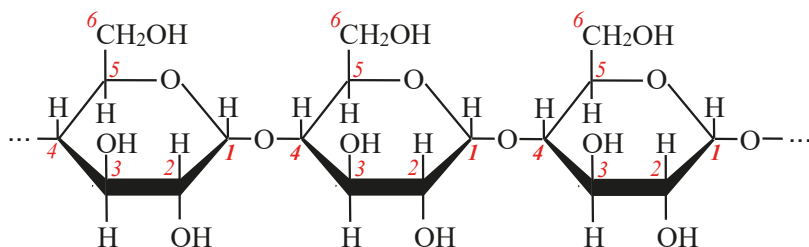
Общие сведения о полисахаридах

Само название соединений этого класса связано с тем, что их макромолекулы включают сотни и тысячи моносахаридных звеньев. Остатки моносахаридов в макромолекулах полисахаридов связаны между собой гликозидными связями, которые при гидролизе разрушаются. Важнейшие представители полисахаридов — крахмал и целлюлоза. Элементарным звеном крахмала и целлюлозы является глюкоза. Состав молекул этих полисахаридов можно записать как $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$. Таким образом, они представляют собой продукты реакции поликонденсации соответствующих моносахаридов.

Крахмал

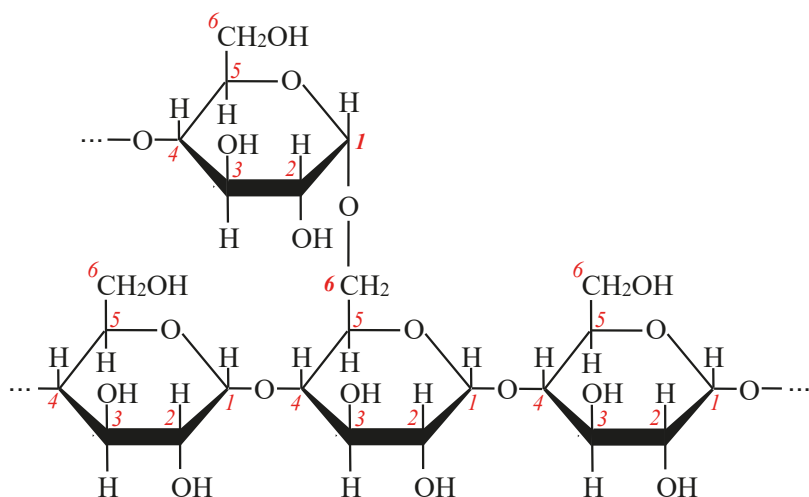
1. Состав и строение молекулы крахмала

Полный гидролиз крахмала позволил установить, что элементарным звеном крахмала является α -глюкоза. Крахмал не является индивидуальным соединением. Он состоит из двух высокомолекулярных фракций: растворимой, амилозы (от лат. *amylum* — крахмал), — 20 % и нерастворимой, амилопектина, — 80 %. Молекула амилозы имеет линейное строение. Остатки циклической глюкозы в амилозе соединены между собой α -1,4-гликозидными связями:



В каждой макромолекуле амилозы содержится около 200 элементарных звеньев. Молекулярная масса амилозы составляет 30 000–50 000. Линейная полимерная молекула амилозы свернута в спираль, внутри которой находятся каналы диаметром около 0,5 нм, куда могут вовлекаться другие молекулы, например иода (такие соединения включения называют комплексами типа «гость — хозяин»: гостевой молекулой является иод, а роль молекулы-хозяина выполняет крахмал). Иод образует с крахмалом комплексное соединение интенсивно-синего цвета. Эта реакция является качественной для обнаружения как крахмала, так и иода.

Другая фракция крахмала, амилопектин (основной компонент крахмала), характеризуется разветвленным строением, а ее макромолекулы имеют шаровидную форму. Остатки циклической α -глюкозы в амилопектине соединены между собой с участием как гидроксильных групп первого и четвертого углеродных атомов (α -1,4-гликозидные связи), так и гидроксильных групп первого и шестого атомов углерода (α -1,6-гликозидные связи). В макромолекуле амилопектина содержится около 6000 остатков α -глюкозы:



Помимо крахмала растительного происхождения в печени человека и животных обнаружен животный крахмал гликоген. Гликоген хорошо растворяется в горячей воде. По строению он сходен с амилопектином, но имеет бóльшую молекулярную массу и значительно более разветвленную структуру. Гликоген служит дополнительным источником глюкозы по мере ее расходования в клетках организма.

Встречаются виды крахмала, состоящие исключительно из амилопектина (крахмал маиса), и, наоборот, содержащие в качестве главного компонента амилозу (крахмал «мозгового гороха»).

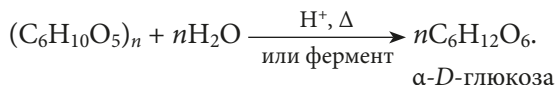
2. Физические свойства крахмала

Крахмал нерастворим в холодной воде, а в горячей набухает, образуя вязкий раствор (крахмальный клейстер). При нагревании крахмала его макромолекулы разрушаются с образованием декстринов. Декстрины характеризуются меньшей молекулярной массой и поэтому легче усваиваются организмом, чем сам крахмал.

3. Химические свойства крахмала

Крахмал относится к невосстанавливающим сахарам, поскольку все гликозидные гидроксилы заблокированы, т.е. задействованы в образовании химических связей. Следовательно, он не будет восстанавливать серебро из аммиачного раствора оксида серебра. Одним из самых важных свойств любых полисахаридов, в том числе и крахмала, является реакция гидролиза. При нагревании в присутствии растворов кислот или с участием ферментов крахмал

подвергается гидролизу до декстринов с последующим образованием дисахарида мальтозы. Полный гидролиз крахмала завершается расщеплением его макромолекулы до остатков α -глюкозы:



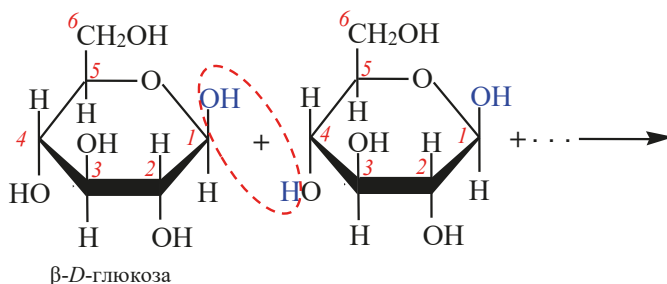
Если полученный раствор глюкозы упарить до сиропообразного состояния, образуется патока — смесь декстринов и глюкозы.

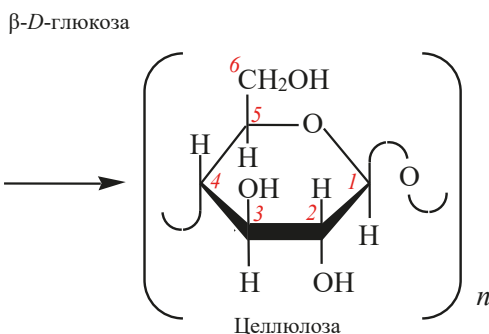
4. Распространенность в природе и применение крахмала

Крахмал широко распространен в природе и содержится в семенах зерновых культур (риса, пшеницы, кукурузы) и клубнях картофеля, являясь для растений резервным питательным материалом. Из продуктов питания наибольшее количество крахмала содержится в хлебе, макаронных и других мучных изделиях, крупах, картофеле. В промышленности крахмал получают в основном из картофеля, риса или кукурузы. В значительных количествах он перерабатывается на декстрины, патоку и глюкозу, используемые в пищевой промышленности. Из продуктов его гидролиза получают пищевой спирт и молочную кислоту. Крахмал используют для приготовления клея, при производстве некоторых полимерных покрытий, на основе крахмала готовят различные мази. Патока используется в пищевой промышленности при изготовлении конфет, мармелада, различных пряностей.

Целлюлоза

Другим распространенным в природе полисахаридом является целлюлоза, или клетчатка (лат. *cellula* — клетка). В чистом виде она обычно не встречается, но волокна хлопчатника (очищенная вата) и фильтровальная бумага являются образцами почти чистой целлюлозы (до 96 %). Состав молекулы целлюлозы такой же, как у крахмала, — $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$. Элементарным звеном целлюлозы является β -глюкоза:





Относительная молекулярная масса макромолекул целлюлозы колеблется от 250 000 до 1 000 000 и более. Линейные макромолекулы целлюлозы содержат 2000–3000 остатков β-глюкозы. Эти длинные цепи вытянуты и уложены пучками, удерживаясь друг относительно друга межмолекулярными водородными связями, в которых участвуют многочисленные гидроксильные группы.

1. Физические свойства целлюлозы

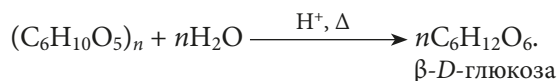
Целлюлоза — волокнистое вещество белого цвета. В воде она не растворяется, но хорошо растворима в реактиве Швейцера (Matthias Eduard Schweizer) — аммиачном растворе оксида меди(II).

Целлюлоза, в отличие от крахмала, не может служить человеку пищей, поскольку не расщепляется в его организме под действием ферментов. Линейное строение макромолекул целлюлозы, удерживаемых друг относительно друга межмолекулярными водородными связями с участием гидроксильных групп, обеспечивает ей повышенную механическую прочность.

2. Химические свойства целлюлозы

А. Гидролиз

Ди-, олиго- и полисахариды гидролизуются по гликозидным связям. Целлюлоза гидролизуется при длительном кипячении в водных растворах сильных кислот с расщеплением ее макромолекул до β-глюкозы:



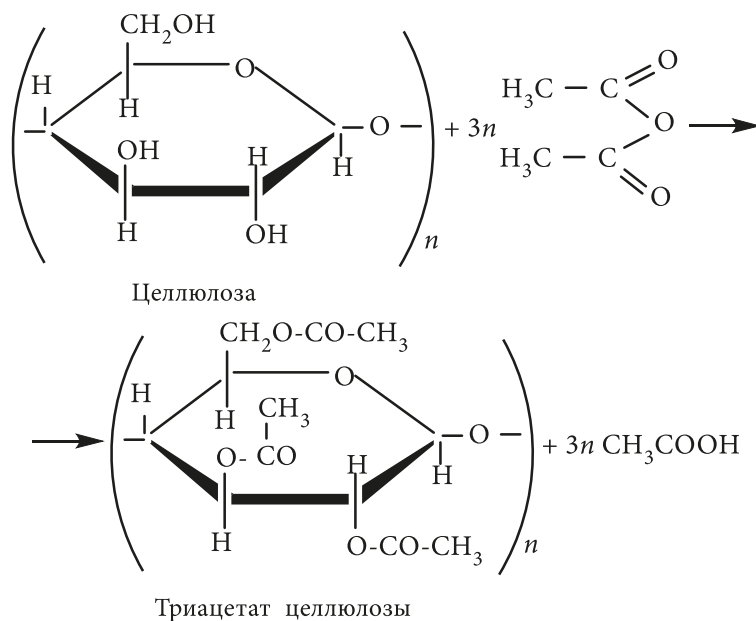
Кислотный гидролиз целлюлозы называют осахариванием.

Б. Реакции с участием гидроксильных групп

Образование сложных эфиров с органическими кислотами. Состав молекулы глюкозы можно записать в форме $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_3]_n$, выделив три гидроксильные группы, которые участвуют в образовании сложноэфирных свя-

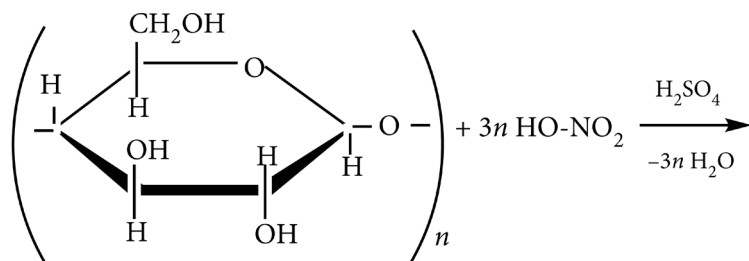
зей с органическими и минеральными кислотами. Остальные группы OH элементарного звена целлюлозы заняты в образовании межмолекулярных связей с другими остатками циклической β-глюкозы.

При взаимодействии целлюлозы с уксусным ангидридом в присутствии небольшого количества серной кислоты образуется *триацетат целлюлозы*:

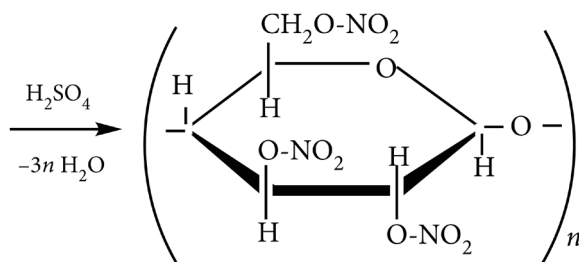


Триацетат целлюлозы используется в производстве синтетического ацетатного волокна. Для этого его растворяют в смеси дихлорметана и этанола, а образующийся вязкий раствор продавливают через специальные колпачки со множеством мельчайших отверстий — фильеры. Получают пучок тонких волокон. Растворитель испаряют током нагретого воздуха. Образующиеся тонкие длинные нити используются для изготовления ацетатного шелка. Растворы ацетатов целлюлозы идут также на изготовление негорючей киноплёнки, лаков и органического стекла.

Образование сложных эфиров с неорганическими кислотами. При обработке целлюлозы смесью концентрированных азотной и серной кислот образуются *нитраты целлюлозы*. В молекуле целлюлозы $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_3]_n$ (в каждом ее элементарном звене) происходит замещение атома водорода гидроксильной группы на нитрогруппу с образованием эфирной связи $-\text{O}-\text{NO}_2$, т. е. имеет место реакция этерификации между спиртовыми группами целлюлозы и неорганической (азотной) кислотой. В зависимости от условий проведения реакции можно получить моно-, ди- или тринитрат целлюлозы:



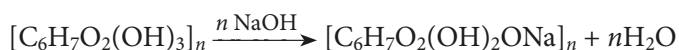
Целлюлоза



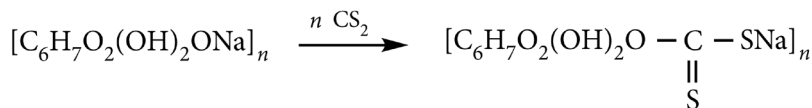
Тринитрат целлюлозы

Спиртовой раствор моно- и динитрата целлюлозы (коллоксилин) используют для производства целлулоида и нитролаков. Тринитрат целлюлозы (пироксилин) — взрывчатое вещество, используется для изготовления бездымного пороха и взрывчатых веществ. Смесь коллоксилина с камфорой в соотношении 3:1 дает целлулоид, который идет на изготовление детских игрушек, различных галантерейных изделий.

При обработке целлюлозы концентрированным раствором щелочи получают щелочную целлюлозу:



При взаимодействии полученной щелочной целлюлозы с сероуглеродом (CS_2) образуется *ксантогенат целлюлозы* (вискоза), используемый при производстве вискозного волокна:



Ксантогенат целлюлозы

Если продавливать вискозу в разбавленную серную кислоту через фильеры с диаметром отверстий менее 0,1 мм, она гидролизруется с образованием целлюлозы, сформированной в виде нитей искусственного шелка. Если продав-

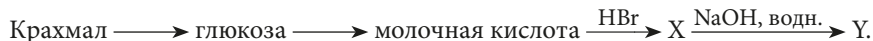
ливать ксантогенат через длинную узкую щель, то можно получить и другой продукт — целлофан.

3. Распространенность в природе и применение целлюлозы

Целлюлоза представляет собой белый порошок, нерастворимый в воде; содержится в древесине (~40 %), является основной частью клеточных стенок растений. Целлюлоза растений может служить пищей для травоядных животных, в организме которых, в отличие от организма человека, имеются расщепляющие β -гликозидные связи целлюлозы ферменты. Из целлюлозы изготавливают искусственные волокна, полимерные пленки (например, целлофан), пластмассы, бездымный порошок. При ее кислотном гидролизе получают гидролизный спирт. Целлюлозу, выделяемую из древесины, используют в качестве сырья для производства бумаги.

ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. В чем принципиальное отличие процессов поликонденсации от полимеризации?
2. Известно, что одноатомные алифатические спирты практически не взаимодействуют с растворами щелочей. При этом для получения вязкого волокна целлюлозу сначала обрабатывают концентрированным раствором щелочи с образованием так называемой щелочной целлюлозы $[C_6H_7O_2(OH)_2ONa]_n$. Как вы можете это объяснить?
3. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



Укажите условия этих превращений.

4. С помощью каких реакций можно различить глюкозу, фруктозу, крахмал, целлюлозу?
5. Соединение А представляет собой твердое волокнистое вещество, которое не растворяется ни в воде, ни в органических растворителях. Действие избытка азотной кислоты на данное соединение приводит к образованию сложного эфира В, а взаимодействие А с уксусным ангидридом — к образованию сложного эфира С. Установите формулу вещества А и приведите возможные формулы веществ В и С. Запишите уравнения соответствующих химических реакций.

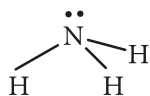
ГЛАВА 9

АМИНЫ

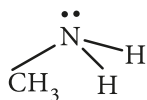
§ 49. КЛАССИФИКАЦИЯ, НОМЕНКЛАТУРА, ИЗОМЕРИЯ И ПОЛУЧЕНИЕ АМИНОВ

Общие сведения об аминах

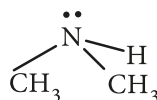
Органические амины — производные аммиака, где один или несколько атомов водорода замещены на органические радикалы.



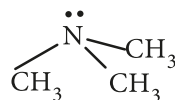
Аммиак



Метиламин



Диметиламин



Триметиламин

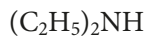
В зависимости от степени замещенности амины подразделяются на первичные, вторичные, третичные, а также на четвертичные аммониевые соли или основания:

Первичный



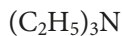
Этиламин

Вторичный



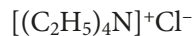
Диэтиламин

Третичный



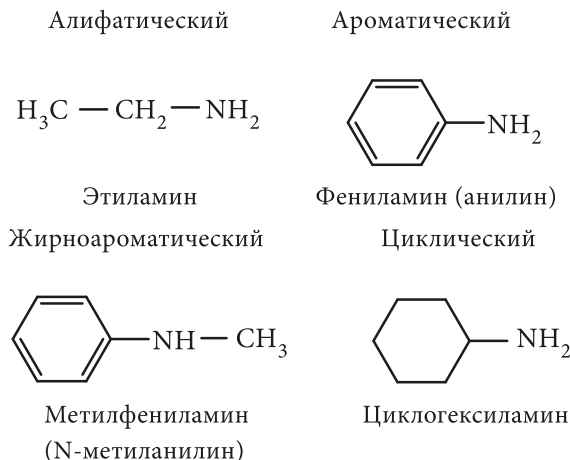
Триэтиламин

Четвертичная
аммониевая соль



Хлорид тетраэтиламмония

Другой признак классификации аминов — тип углеводородного радикала, связанного с атомом азота. В зависимости от природы радикала амины могут быть подразделены на алифатические (предельные и непредельные), алициклические, ароматические и амины смешанного ряда (жирноароматические):



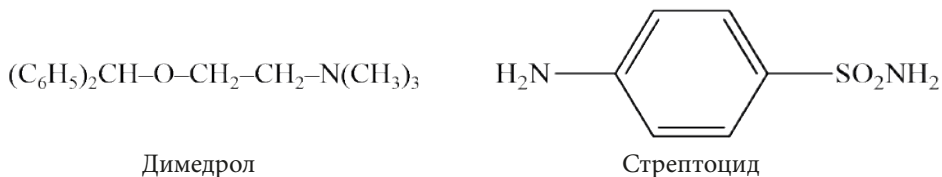
Амины, содержащие в составе молекулы две и более аминогруппы, в названии имеют приставки «ди-», «три-» и т. д. Например, этилендиамин (1,2-диаминоэтан), гексаметилендиамин (1,6-диаминогексан):



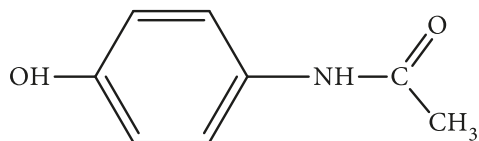
Амины в природных объектах. Биологические функции аминов

Низшие алифатические амины образуются при разложении белков; диметил- и триметиламины сопровождают гниение рыбы, а в гниющем мясе найден 1,4-диаминобутан — путресцин (от англ. *putrescence* — гниение).

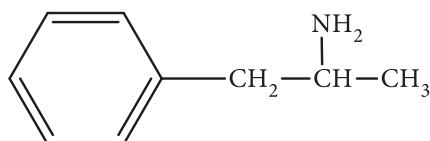
Многие амины обладают заметным биолого-фармакологическим действием. Производное третичного амина димедрол снимает спазмы бронхиальных мышц, снижает нервные стрессы. Производным ароматического амина является сильное бактерицидное средство стрептоцид:



Обезболивающим эффектом обладает *n*-ацетиминофенол (парацетамол), возбуждающим — амфетамин:

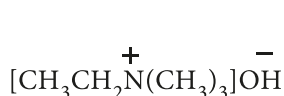


Парацетамол

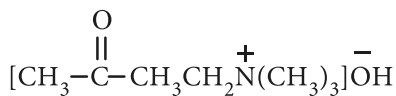


Амфетамин

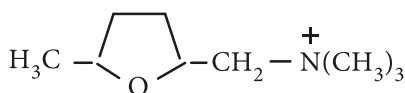
В клетках нервных узлов содержатся холин и ацетилхолин — четвертичные аммониевые основания, участвующие в передаче нервных импульсов; из мухомора выделено биологически активное вещество, алкалоид мускарин, также являющееся также производным четвертичного аммониевого основания:



Холин



Ацетилхолин

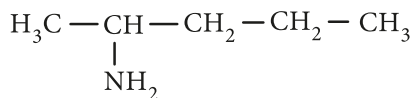


Мускарин

Четвертичные соли аммония применяются в производстве некоторых мыл и антисептических средств.

Номенклатура, гомология и изомерия аминов

Номенклатура аминов. По номенклатуре IUPAC название амина составляют из слова «амино» и названия алкана, которому соответствует самая длинная цепочка, с указанием номера углеродного атома, при котором расположена группа NH_2 . Например:

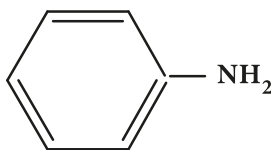


2-Аминопентан

По рациональной номенклатуре сначала в алфавитном порядке называются радикалы, а затем добавляется слово «амин». Соответственно, вторичный амин, содержащий метильную и этильную группы, имеет название «метилэтиламин»:

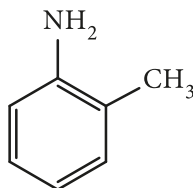


Простейший ароматический амин называют фениламином, или анилином (о происхождении этого названия вы узнаете немного позже):



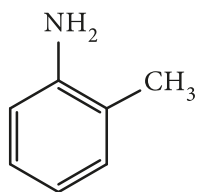
Анилин

Для ближайших гомологов анилина обычно используют тривиальные названия, например *орто*-толуидин:

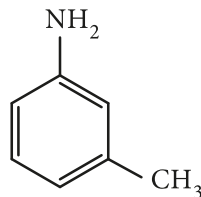
*o*-Толуидин

Гомологические ряды предельных алифатических и ароматических аминов. Простейшим амином является метиламин CH_3NH_2 — органическое производное аммиака, в молекуле которого один водородный атом замещен на метильный радикал. Последующие члены этого ряда отличаются по составу от предыдущих на гомологическую разность CH_2 : этиламин $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$, пропиламин $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ и т. д. Общая формула предельных алифатических аминов — $\text{C}_n\text{H}_{2n+3}\text{N}$. Если амин первичный, общую формулу можно записать в виде $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_2$. Общая формула ароматических аминов — $\text{C}_n\text{H}_{2n-7}\text{NH}_2$.

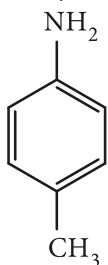
Простейший первичный ароматический амин — анилин $\text{C}_6\text{H}_5\text{—NH}_2$. Следующий представитель гомологического ряда, отличающийся по составу от анилина на группу CH_2 , имеет три изомера (*o*-, *m*-, *p*-толуидины), которые различаются взаимным положением метильной группы и аминогрупп в бензольном кольце. Все они являются первичными ароматическими аминами. Четвертый изомер того же состава, метилфениламин, относится к аминам жирноароматического ряда. Это вторичный амин.



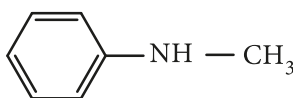
o-Толуидин



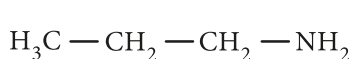
m-Толуидин



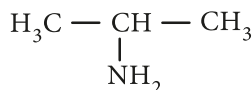
p-Толуидин

Метилфениламин
(N-метиланилин)

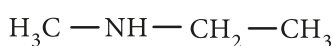
Изомерия аминов. Начиная с этиламина, имеет место изомерия: составу C_2H_8N соответствуют этиламин (первичный) и диметиламин (вторичный). Формуле состава C_3H_9N могут соответствовать следующие амины:



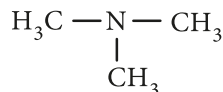
Пропиламин



Изопропиламин



Метилэтиламин



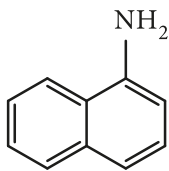
Триметиламин

Физические свойства аминов

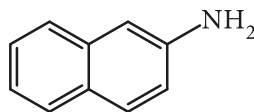
Низшие амины алифатического ряда — газы (метиламин, этиламин, диметил- и триметиламины) либо низкокипящие жидкости с характерным запахом, напоминающим запах аммиака. Метиламин имеет температуру кипения $-6,5^\circ C$, диметиламин — несколько выше, как и полагается веществу с большей молекулярной массой ($+7,4^\circ C$), а вот триметиламин, несмотря на большую молекулярную массу, кипит ниже, чем вторичный амин ($+3,5^\circ C$). Это объясняется отсутствием в молекуле третичного амина атомов водорода при атоме азота,

т. е. невозможностью для него образовывать межмолекулярные ассоциаты посредством водородных связей.

Высшие гомологи алифатических и ароматических аминов — жидкости или твердые вещества с высокими температурами кипения. Низшие амины хорошо растворяются в воде. По мере увеличения числа углеродных атомов в алкильных радикалах растворимость аминов падает. Важнейшим ароматическим амином является анилин — бесцветная высококипящая (184,4°C) жидкость с характерным запахом, практически нерастворимая в воде, токсичная, при стоянии на воздухе приобретающая желто-коричневый цвет вследствие легкости окисления. К ароматическим аминам относятся толуидины и нафтиламины — бесцветные кристаллические соединения, подобно анилину легко окисляющиеся на воздухе и изменяющие цвет, плохо растворимые в воде, токсичные; 2-нафтиламин является сильным канцерогеном.



1-Нафтиламин



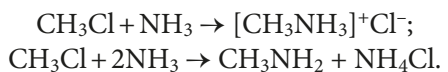
2-Нафтиламин

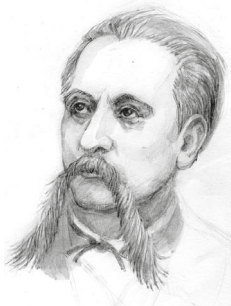
Получение аминов

Основными методами получения аминов являются алкилирование аммиака и органических аминов, а также восстановление нитросоединений и нитрилов. Рассмотрим их подробнее.

1. Взаимодействие аммиака или аминов с алкилгалогенидами (алкилирование по Гофману)

Хотя данный метод прост и доступен, взаимодействие аммиака или первичных аминов с алкилгалогенидами приводит к образованию смеси продуктов: первичных, вторичных, третичных аминов и четвертичных аммониевых солей. Для получения преимущественно первичных аминов необходимо использовать избыток аммиака. В противном случае образуется соль алкиламмония:





Николай Николаевич Зинин (1812–1880)

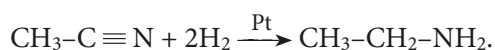
Русский химик-органик, профессор Казанского университета, Медико-хирургической академии в Петербурге; академик Петербургской академии наук; организатор и первый президент Русского химического общества. В 1842 году открыл реакцию восстановления ароматических нитро-соединений, послужившую основой новой отрасли химической промышленности — анилиноокрасочной. Н. Н. Зинин — основатель школы русских химиков; в числе его учеников А. М. Бутлеров, Н. Н. Бекетов, А. П. Бородин и др.

Превращение третичных аминов в четвертичные аммониевые соли открыто Н. А. Меншуткиным в 1890 году. Реакцию проводят обычно в растворе спирта, ацетонитрила или нитрометана:

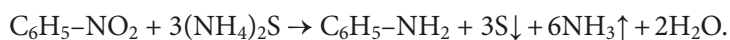


2. Получение аминов в реакциях восстановления

Первичные амины можно получить путем каталитического гидрирования нитрилов:



Другим методом синтеза алифатических и ароматических аминов является восстановление нитропроизводных алифатических или ароматических углеводородов. Для получения алифатических аминов этот способ применяется редко, для ароматических он является основным. Реакция открыта в 1842 году профессором Казанского университета Н. Н. Зининым (*реакция Зинина*). В качестве восстановителя Зинин использовал сульфид аммония:

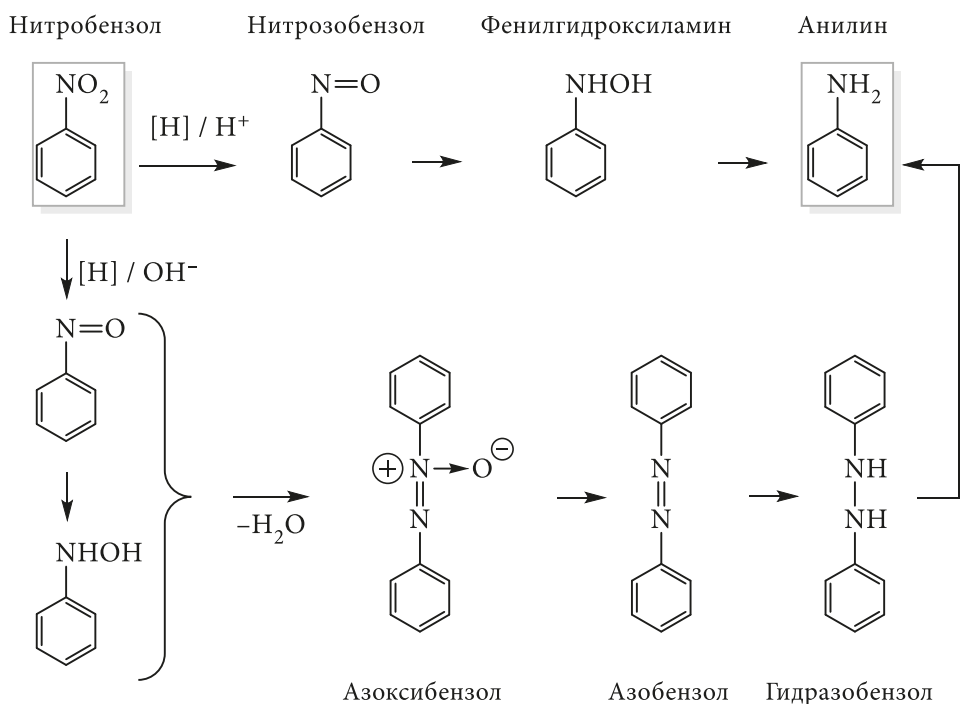


Впоследствии выяснилось, что восстановление можно проводить железными стружками или оловом в присутствии соляной кислоты:



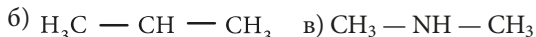
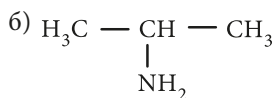
либо алюминием или цинком в растворе щелочи. Восстановление осуществляется атомарным водородом, который является гораздо более сильным восстановителем, чем молекулярный. Подобный активный водород называют *водородом в момент выделения*.

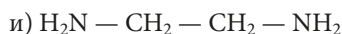
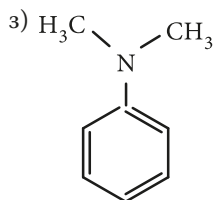
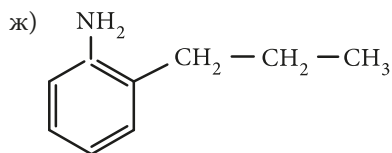
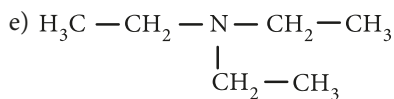
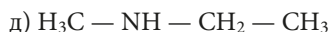
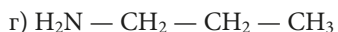
Таким образом, переход от нитробензола к анилину возможен как в кислой, так и в щелочной среде. В щелочной среде восстановление идет через промежуточное образование нитрозобензола $C_6H_5-N=O$ и фенилгидроксиламина C_6H_5NHOH . В кислой среде взаимодействие первоначально образующихся нитрозобензола и гидроксиламина приводит к азоксибензолу, далее к азобензолу $C_6H_5-N=N-C_6H_5$ и гидразобензолу $C_6H_5-NH-NH-C_6H_5$. Последний при нагревании и образует анилин:



ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Назовите по номенклатуре IUPAC следующие амины:





- Напишите структурные формулы всех изомерных первичных аминов состава $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$ и назовите их.
- Определите по молекулярным формулам, к каким гомологическим рядам можно отнести следующие соединения: C_3H_8 , C_3H_6 , C_3H_4 , $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$, $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$. Какие из формул могут принадлежать веществам различных классов и почему? Напишите структурные формулы всех возможных изомеров азотсодержащего вещества и назовите их.
- Составьте формулы следующих веществ:
 - диэтиламина;
 - втор-бутиламина;
 - n*-нитроанилина;
 - изобутилфениламина.
- Всегда ли по наличию аминогруппы в молекуле органического соединения его можно отнести к классу аминов? Свой ответ аргументируйте.
- Почему третичные амины, несмотря на большую молекулярную массу по сравнению с первичными и вторичными аминами, имеют меньшие температуры кипения?
- Предложите метод синтеза *m*-броманилина из бензола и неорганических реагентов.
- Укажите условия и реагенты для осуществления следующих превращений:
 - бутадиен-1,3 $\rightarrow \text{A} \rightarrow \text{B} \rightarrow$ этиламин;
 - этан $\rightarrow \text{A} \rightarrow \text{B} \rightarrow$ этанол;
 - ацетилен $\rightarrow \text{A} \rightarrow \text{B} \rightarrow$ анилин.
- Выведите молекулярную формулу амина, если его элементный состав таков: массовая доля углерода — 78,50 %, азота — 13,08 %, водорода — 8,41 %. Напишите структурные формулы четырех возможных изомеров этого соединения и назовите его.

§ 50. ЭЛЕКТРОННОЕ И ПРОСТРАНСТВЕННОЕ СТРОЕНИЕ АМИНОВ. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АМИНОВ

Электронное и пространственное строение аминов

Атом азота в аминах находится в состоянии sp^3 -гибридизации и имеет тетраэдрическую ориентацию орбиталей (рис. 9.1).

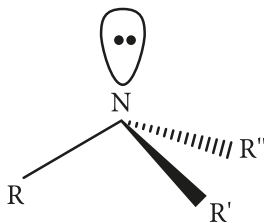


Рис. 9.1. Тетраэдрическая конфигурация атома азота в аминах

Три из четырех гибридных орбиталей участвуют в образовании σ -связей N–C или N–H. На четвертой гибридной sp^3 -орбитали находятся два спаренных электрона, способных к образованию химической связи только по донорно-акцепторному механизму. Масштабные модели молекул метиламина, этиламина и анилина представлены на рис. 9.2.

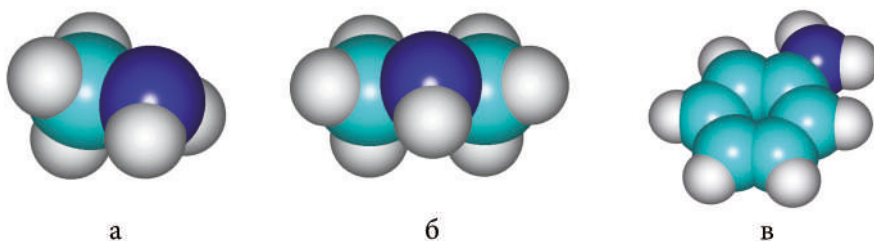


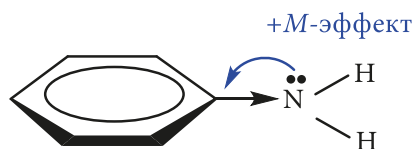
Рис. 9.2. Масштабные модели молекул метиламина (а), диметиламина (б) и анилина (в)

Наличие неподеленной пары электронов обуславливает свойства аминов как органических оснований. При взаимодействии с кислотами амины превращаются в соли аммония:

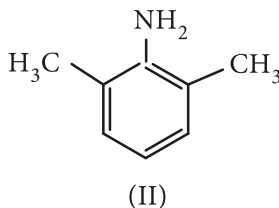
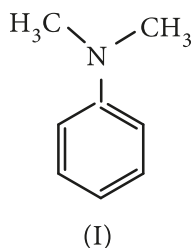


Соли аминов — кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде и легко кристаллизующиеся из водных растворов. Аليفатические амины благодаря донорному эффекту (+I-эффект) алкильных групп являются более сильными основаниями, чем аммиак. Казалось бы, в ряду первичных, вторичных и третичных аминов, например в ряду $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$, основность должна была бы возрастать, поскольку увеличивается число алкильных радикалов при атоме азота. Именно такая закономерность и наблюдается в газовой фазе. В растворе же наиболее сильным основанием является вторичный амин диэтиламин и лишь за ним следует третичный — триэтиламин. Наименьшими основными свойствами в этом ряду обладает этиламин.

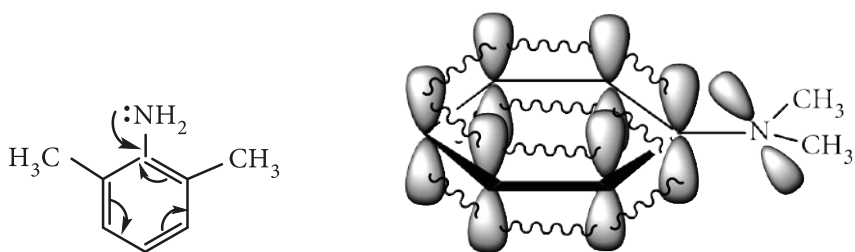
Ароматические и алифатические амины различаются между собой по основности так же, как спирты и фенолы по кислотности. Анилин слабее метиламина в 10^6 раз благодаря проявлению положительного мезомерного эффекта амино-группы: электронная пара атома азота участвует в сопряжении с π -системой бензольного кольца, что приводит к снижению основности ароматического амина:



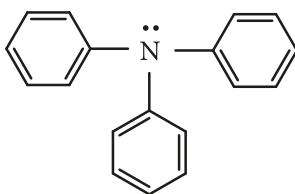
При этом если мы сопоставим основные свойства незамещенного N,N-диметиланилина (I) и диметиланилина, содержащего в *орто*-положениях метильные группы (II), то последний окажется более сильным основанием:



Почему? Причина в том, что метильные группы, находящиеся в *орто*-положениях, препятствуют проявлению мезомерного эффекта, поскольку нарушается компланарность (от лат. *com* — вместе и *planum* — плоскость) *p*-орбитали атома азота и π -системы ароматического кольца:

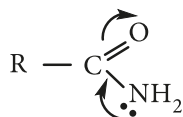


Появление акцепторных заместителей в бензольном кольце уменьшает основность ароматического амина. Например, *орто*-нитроанилин уступает по основности анилину в 50 000 раз. А вот трифениламин — твердое кристаллическое вещество, используемое в синтезе красителей, — вследствие *p*, π -сопряжения вообще не способен давать стабильные соли даже с такими сильными минеральными кислотами, как соляная, серная, азотная.



Трифениламин

Наличие в органическом соединении аминогруппы не всегда свидетельствует о проявлении данным веществом основного характера. Примером могут служить амиды. У амидов основные свойства ослаблены по сравнению с аминами, что обусловлено сопряжением неподеленной пары электронов атома азота с π -электронами карбонильной группы: электронная плотность смещена в сторону кислорода группы $\text{C}=\text{O}$:

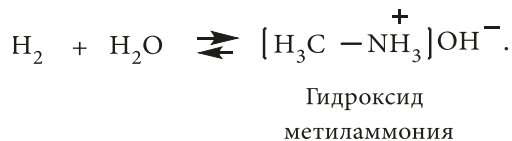


Способность атома азота к протонированию (присоединению H^+) резко снижается.

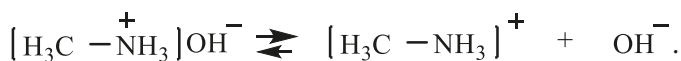
При взаимодействии с сильными кислотами амиды протонируются в первую очередь по атому кислорода, а не азота.

Химические свойства аминов

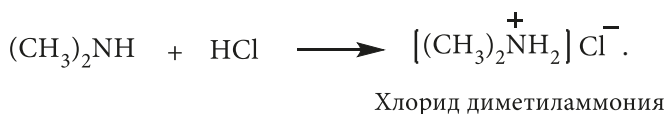
Основные свойства. При растворении в воде амины, подобно аммиаку, частично взаимодействуют с ней, образуя гидроксиды:



Будучи слабыми основаниями, гидроксиды аминов частично диссоциируют; их водные растворы имеют слабощелочную реакцию и изменяют окраску индикаторов:

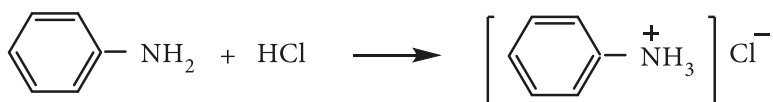


Амины образуют соли с органическими и неорганическими кислотами:

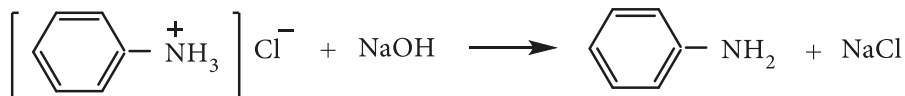


Соли аминов — твердые вещества, хорошо растворимые в воде.

Ароматические амины, являясь более слабыми основаниями, чем алифатические, реагируют с кислотами менее активно. Не растворяясь в воде, анилин растворяется в водном растворе минеральных кислот:



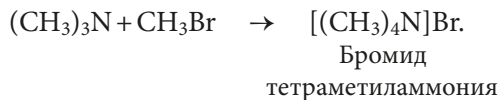
При действии щелочей свободное основание вновь вытесняется из солей:



Способность анилина реагировать с минеральными кислотами может быть использована для отделения его от продуктов окисления.

Алкилирование аминов. Взаимодействие аминов с алкилгалогенидами приводит к образованию вторичных и третичных аминов из первичных. Выделяющийся галогеноводород связывают избытком амина.

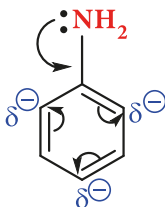
Третичные амины могут реагировать с алкилгалогенидами с образованием четвертичных аммониевых солей:



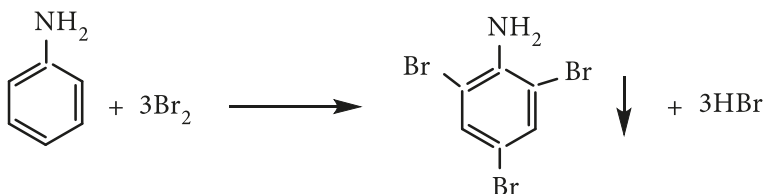
Горение. Амины окисляются кислородом при нагревании:



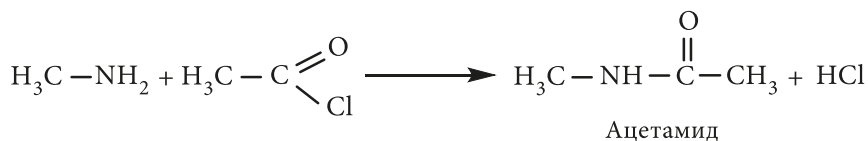
Реакции электрофильного замещения ароматических аминов. Наличие бензольного кольца, при котором непосредственно расположена аминогруппа, снижает основность анилина по сравнению с аммиаком и алифатическими аминами за счет положительного мезомерного эффекта (+M; p,π-сопряжение):



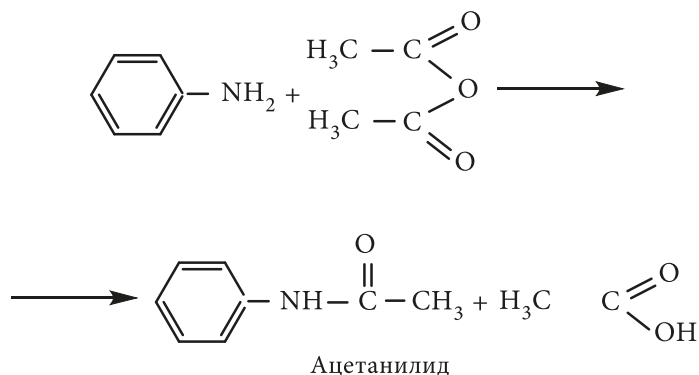
С другой стороны, наличие в бензольном кольце аминогруппы изменяет реакционную способность последнего. В цикле происходит перераспределение электронной плотности, которая оказывается максимальной в *орто*- и *пара*-положениях. Именно сюда и направляется атака электрофильного реагента. Так, анилин легко (при комнатной температуре, без катализатора) реагирует с бромной водой с образованием белого осадка 2,4,6-триброманилина:



Образование амидов. При взаимодействии метиламина с хлорангидридом уксусной кислоты образуется амид уксусной кислоты — ацетамид:

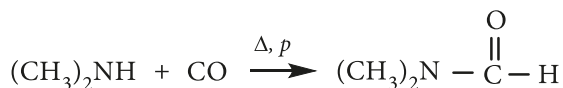


В качестве ацилирующего агента можно использовать и ангидрид кислоты:

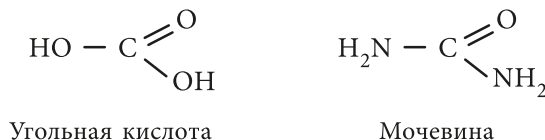


Ацетанилид является одним из первых синтетических лекарственных препаратов.

Большое значение имеет диметилформамид (ДМФ) — амид муравьиной кислоты и диметиламина. Диметилформамид — жидкость с температурой кипения 153°C ; смешивается с водой и многими органическими растворителями. Используется в промышленности для растворения красителей, при формировании волокна нитрон и т. д. В основе его промышленного синтеза лежит взаимодействие диметиламина с оксидом углерода(II) под давлением:

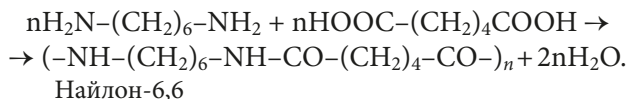


Амидом является и мочеви́на — полный амид угольной кислоты:



Если осуществить реакцию поликонденсации с участием 1,6-диаминогексана (гексаметилендиамина) и гександикарбоновой кислоты (адипиновой), то

получится полимер, носящий название «*найлон-6,6*» (по числу атомов углерода в каждом мономере):

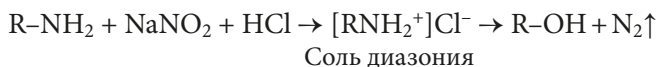


Шерсть и шелк — полиамидные материалы, образовавшиеся в процессе реакции поликонденсации. Полимерные молекулы этих веществ содержат многократно повторяющийся фрагмент $-\text{CO}-\text{NH}-$.

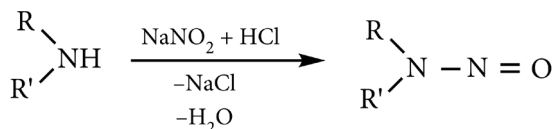
Взаимодействие аминов с азотистой кислотой и синтеза на основе солей диазония. Важнейшей реакцией, позволяющей различить первичные, вторичные и третичные амины, является взаимодействие аминов с азотистой кислотой. Неустойчивая азотистая кислота генерируется в присутствии соответствующего амина действием соляной кислоты на нитрит натрия при $0-10^\circ\text{C}$:



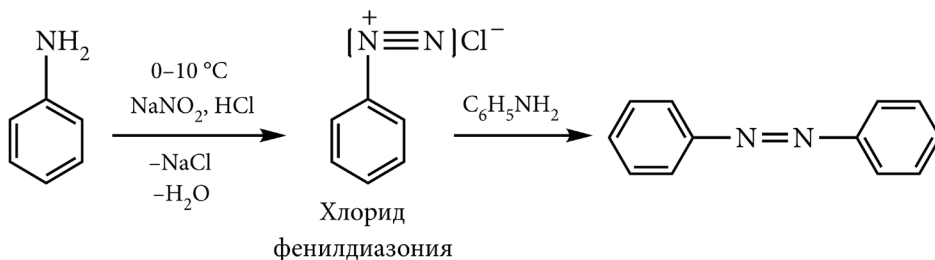
Первичные алифатические амины в этой реакции образуют спирты. Реакция сопровождается количественным выделением азота. Образующиеся на промежуточном этапе алифатические соли диазония крайне неустойчивы и легко разлагаются:



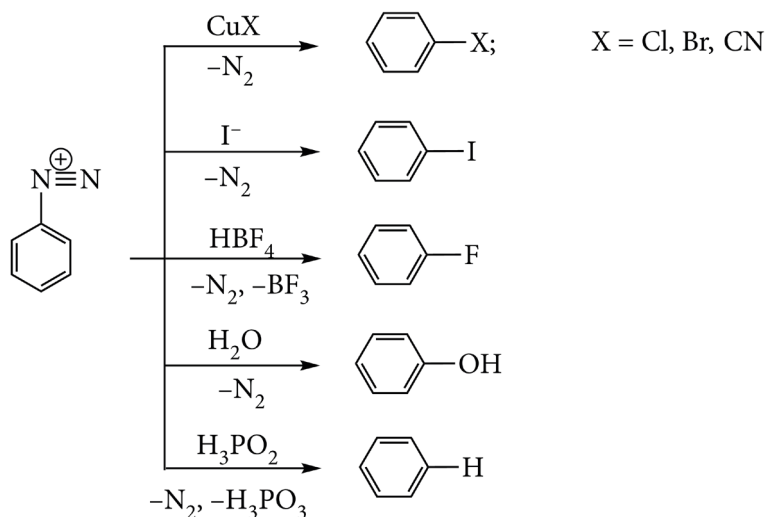
Вторичные алифатические и ароматические амины при взаимодействии с азотистой кислотой образуют нитрозоамины:



Третичные алифатические амины реагируют с азотистой кислотой с образованием неустойчивых солей. Первичные ароматические амины при взаимодействии с азотистой кислотой образуют соли диазония:



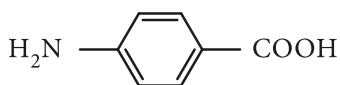
Соли диазония используют сразу же после их получения, поскольку даже при низких температурах они медленно разлагаются. Эти соли являются важнейшими исходными соединениями для синтеза новых органических азотсодержащих соединений, азосоединений (реакции, идущие с сохранением азота, — так называемые *реакции азосочетания*), и новых функциональных производных бензола, где введенный заместитель располагается у того же углеродного атома, с которым была соединена аминогруппа (реакции, идущие с отщеплением азота):



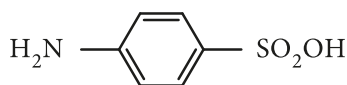
Синтезы на основе анилина

Анилин — важнейший продукт химической промышленности. Его производство позволило решить проблему синтеза красителей, заменивших собой дорогие, а иногда и недоступные природные красители. Рассмотрим более подробно одно из направлений использования анилина — синтез лекарственных веществ. Анилин является исходным веществом для синтеза сульфаниловой кислоты, сульфаниламида и его производных — сульфаниламидных препаратов. Впервые сульфаниламид был синтезирован в 1908 году, а в 1936 году появились сообщения о его способности излечивать различные инфекционные заболевания.

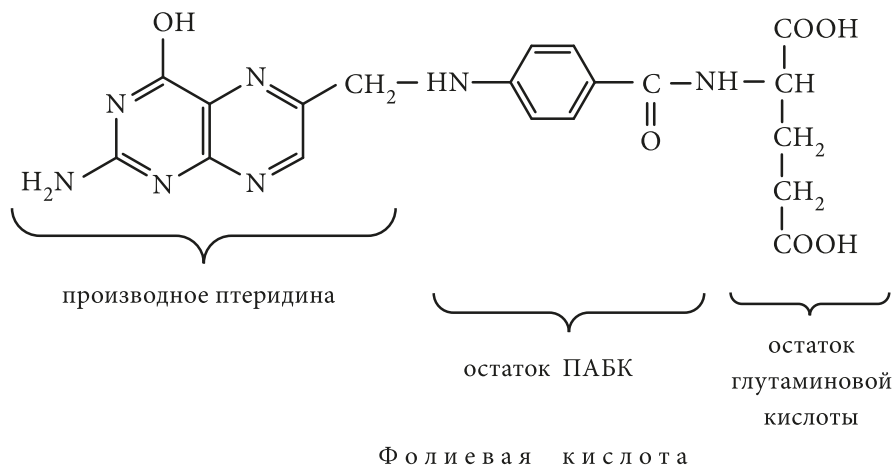
Производное анилина *пара*-аминобензойная кислота (ПАБК) необходима микроорганизмам для синтеза более сложного вещества — фолиевой кислоты:



n-Аминобензойная кислота



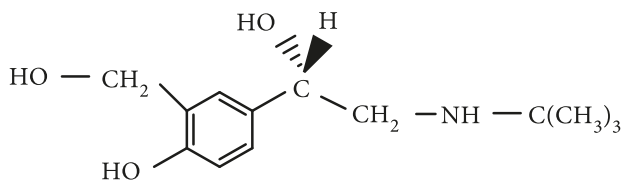
Сульфаниловая кислота



Животные клетки сами не синтезируют фолиевую кислоту, однако она является необходимым веществом в их жизнедеятельности. Сульфаниловая кислота, высвобождающаяся в результате приема сульфаниламидных препаратов, конкурирует с *p*-аминобензойной кислотой за включение в молекулу фолиевой кислоты. Структура сульфаниловой кислоты близка к структуре *p*-аминобензойной кислоты. К сульфаниламидным препаратам относят такие лекарственные вещества, как норсульфазол, бисептол и др.

ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

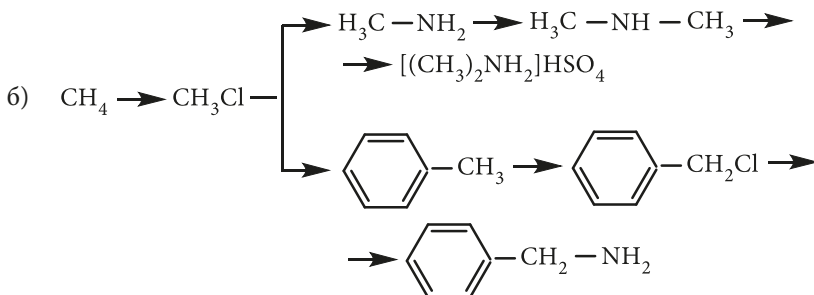
1. Органические амины являются основаниями Льюиса. Что это означает? Какие другие определения оснований вы знаете?
2. Основность какого амина больше: N,N-диметиланилина или N,N-диметиланилина, содержащего в орто-положениях по отношению к диметиламиногруппе метильные заместители?
3. Расположите вещества в порядке усиления основных свойств:
 - а) аммиак; этиламин; анилин;
 - б) *o*-толуидин; анилин; *n*-нитроанилин; аммиак; гидроксид натрия; метиламин.
4. Какая реакция позволяет различить первичные, вторичные и третичные амины?
5. Определите структурную формулу соединения, молекулярная формула которого $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{N}$, если при взаимодействии его с азотистой кислотой образуется вещество с молекулярной формулой $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$. При окислении последнего получается соединение общей формулы $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$, которое после обработки металлическим натрием и сплавлением полученного продукта с гидроксидом натрия превращается в изобутан. Напишите уравнения соответствующих реакций.
6. Препарат салбутамола используется для ликвидации приступа удушья при бронхиальной астме.



Сальбутамол

Какие функциональные группы входят в состав молекулы этого соединения? Напишите одну-две реакции, характеризующие химические свойства сальбутамола с участием этих функциональных групп.

7. Напишите реакции, позволяющие осуществить следующие цепочки превращений:



8. При сгорании 5,64 г органического вещества, состоящего из углерода, водорода и азота, образовалось 3,84 г воды и 15,94 г оксида углерода(IV). Определите молекулярную формулу вещества.
9. Смешали 10 л газообразного метиламина и 10 г хлороводорода. Какой газ останется в избытке и каков его объем после завершения реакции в тех же условиях?
10. Смесь органических веществ содержит фенол, анилин, бензойную кислоту, *n*-толуидин и нитробензол. Предложите метод разделения данной смеси, позволяющий выделить каждое из перечисленных веществ в индивидуальном виде. Составьте план этого эксперимента и обоснуйте его.
11. Смесь фенола и анилина полностью прореагировала с 40 г 5%-ного раствора гидроксида натрия. Такая же масса этой смеси может прореагировать с бромной водой, содержащей 72 г брома. Определите массы фенола и анилина в исходной смеси.

ГЛАВА 10

АМИНОКИСЛОТЫ. Белки

§ 51. КЛАССИФИКАЦИЯ, ИЗОМЕРИЯ, НОМЕНКЛАТУРА АМИНОКИСЛОТ

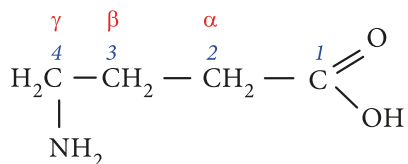
Общие сведения об аминокислотах

Аминокислоты — это бифункциональные органические соединения, молекулы которых содержат карбоксильную группу $-\text{COOH}$ и аминогруппу $-\text{NH}_2$. Карбоксильная группа обуславливает кислотные свойства аминокислот, а аминогруппа — основные. Аминокислоты играют исключительно важную роль в живых организмах, участвуя в обмене веществ, являются источниками синтеза многих биологически активных соединений, используются в медицине, в животноводстве и т. д. Названия аминокислот образуются от названий соответствующих карбоновых кислот. Положение аминогруппы и других заместителей может быть указано:

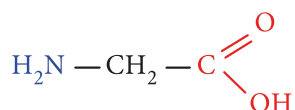
- а) цифрой, обозначающей номер углеродного атома в главной цепи. Так образуется название по международной номенклатуре (IUPAC);
- б) буквой греческого алфавита, соответствующей положению аминогруппы по отношению к карбоксильной группе.

Отсчет идет от углеродного атома, ближайшего к карбоксильной группе: α -положение — 2-й атом углерода, β -положение — 3-й, γ -положение — 4-й и т. д.

Примером может служить 4-аминобутановая (γ -аминомасляная) кислота:



Простейшей аминокислотой является 2-аминоуксусная (глицин):

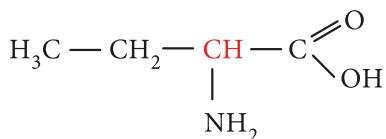


Аминокислотам присущи следующие виды изомерии: изомерия углеродного скелета, положения аминогруппы, межклассовая (аминокислоты изомерны нитросоединениям) и оптическая изомерия.

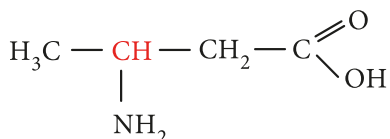
Классификация аминокислот

Аминокислоты могут быть классифицированы:

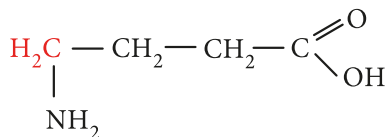
— по положению аминогруппы:



α-Аминомасляная
кислота

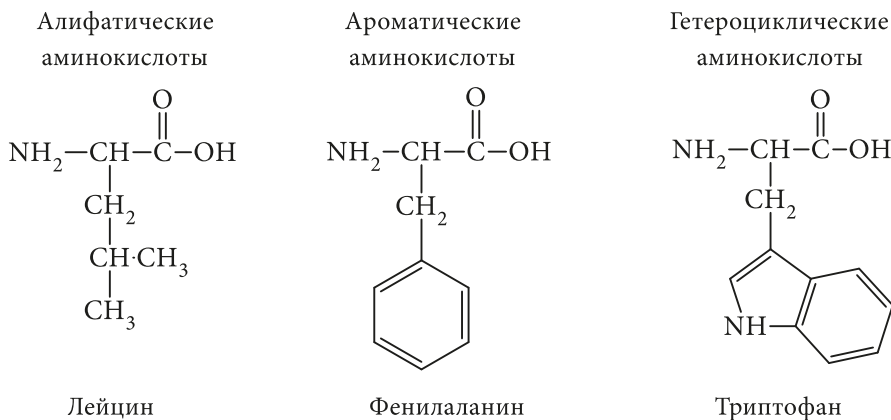


β-Аминомасляная
кислота

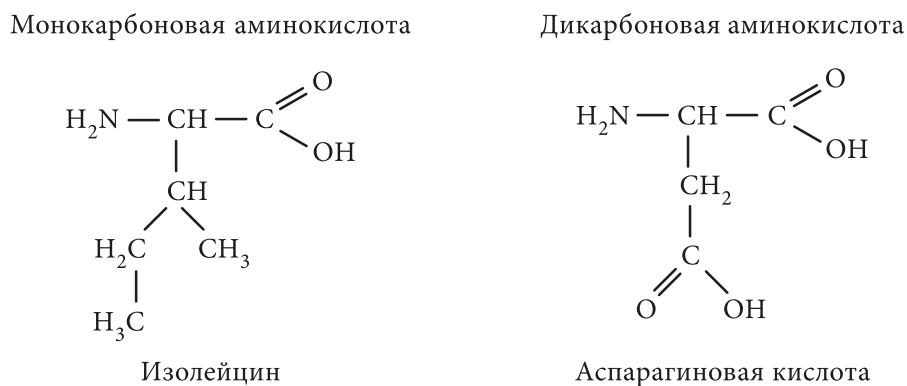


γ-Аминомасляная
кислота

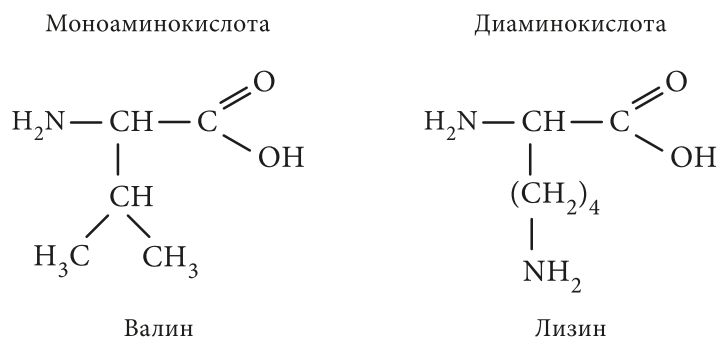
- по природе углеводородного радикала (алифатические, ароматические, гетероциклические):



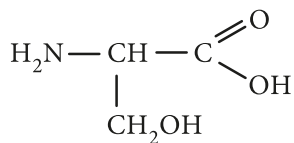
- по числу карбоксильных групп (моно-, дикарбоновые):



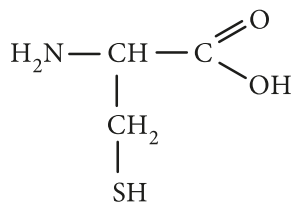
- по числу аминогрупп (моно-, диаминокислоты):



Молекулы аминокислот могут содержать также группы –ОН (гидрокси-аминокислоты, например треонин, серин), сульфгидрильные группы –SH (например, цистеин):



Серин



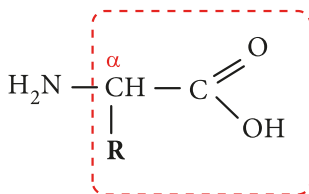
Цистеин

α-аминокислоты

В природных объектах обнаружено до 150 различных аминокислот. Из них в состав пептидов и белков входит примерно 20 наиболее часто встречающихся α-аминокислот, которые называют *протеиногенными*. Белки всех живых существ — от бактерии до человека — построены из одного и того же набора протеиногенных аминокислот. Такой «белковый алфавит» существует на Земле уже миллионы лет! Формулы и названия этих аминокислот приведены в табл. 10.1.

Тривиальные названия α-аминокислот в основном обусловлены названием первоисточников их получения. Например, аспарагин (от лат. *asparagus* — спаржа), серин (от греч. *seros* — шелковичный червь), тирозин (от греч. *tyros* — сыр), цистин и цистеин (от греч. *cystis* — мочевого пузыря) и т. д.

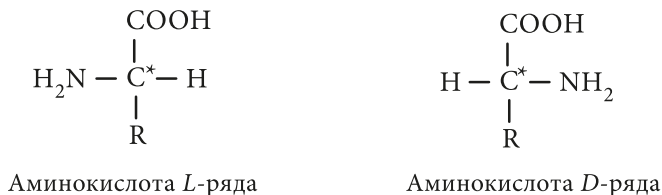
В общем виде формулу α-аминокислоты можно записать следующим образом:



Здесь R — заместитель (боковой радикал), который может быть полярным или неполярным.

Во всех (кроме глицина) природных α-аминокислотах α-углеродный атом асимметрический, т. е. соединен с четырьмя различными заместителями, при-

чем у большинства этих соединений (кроме изолейцина и треонина) имеется только один хиральный центр. Поэтому они существуют в виде двух оптических изомеров — *D*- и *L*-энантиомеров:



Принадлежность аминокислот к *L*- или *D*-ряду определяется по расположению заместителей у углеродного атома, находящегося в α-положении относительно карбоксильной группы.

В отличие от углеводов почти все природные аминокислоты находятся в *L*-форме. Интересно отметить, что многие *L*-аминокислоты имеют сладкий вкус, а *D*-аминокислоты — горькие или безвкусные.

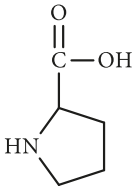
Основным источником аминокислот для живого организма являются пищевые белки. Некоторые из перечисленных здесь α-аминокислот не могут синтезироваться в организме и поэтому обязательно должны поступать в него с пищей. Такие аминокислоты называются *незаменимыми*. У каждого вида живых организмов свои биохимические особенности, а потому и свой конкретный набор незаменимых аминокислот. Для человеческого организма незаменимыми являются валин, гистидин, изолейцин, лейцин, лизин, метионин, треонин, триптофан и фенилаланин.

Животные белки обычно богаче незаменимыми аминокислотами, чем растительные. Наилучшие источники незаменимых аминокислот — яйца и молоко. Среди источников растительных белков полный и сбалансированный набор незаменимых аминокислот содержат хлеб, арахисовое масло и, особенно, рис.

Прогноз реакционной способности аминокислот. Биполярный ион

В молекулах аминокислот содержатся одновременно группы, обладающие кислотными и основными свойствами. Можно предположить, что аминокислотам должны быть присущи свойства как аминов, так и карбоновых кислот. Кроме того, аминокислоты должны обладать свойствами, которых нет у представителей перечисленных классов веществ. Так ли это в действительности?

Таблица 10.1. Важнейшие α-аминокислоты и их кислотно-основные характеристики

Название	Формула	Сокращение	pI*	Год и автор открытия, источник получения
<i>α-Аминокислоты с неполярным (гидрофобным) заместителем R</i>				
Аланин (α-аминопропионовая кислота)	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} - \text{CH} - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Ала Ala	6,0	1888 Т. Вейль Фиброин шелка
Валин (α-амино-β-метилмасляная кислота)	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} - \text{CH} - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array} \\ \\ \text{CH} \\ / \quad \backslash \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	Вал Val	6,0	1901 Э. Фишер Казеин
Лейцин (α-амино-γ-метилвалериановая кислота)	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} - \text{CH} - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH} \\ / \quad \backslash \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	Лей Leu	6,0	1820 А. Браконно Мышечные волокна
Изолейцин (α-амино-β-метилвалериановая кислота)	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} - \text{CH} - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array} \\ \\ \text{CH} \\ / \quad \backslash \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	Иле Ile	6,1	1904 Ф. Эрлих Фибрин
Пролин (пирролидин-α-карбоновая кислота)		Про Pro	6,3	1901 Э. Фишер Казеин
Фенилаланин (α-амино-β-фенилпропионовая кислота)	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} - \text{CH} - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	Фен Phe	5,5	1881 Э. Шульце, И. Барбьери Ростки люпина

Продолжение табл. 10.1

Название	Формула	Сокращение	pI*	Год и автор открытия, источник получения
Триптофан (α-амино-β-индолилпропионовая кислота)	$ \begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} - \text{CH} - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{Indole ring} \end{array} $	Trp Trp	5,9	1902 Ф. Гопкинс, Д. Кол Казеин
Метионин (α-амино-γ-метилтиомасляная кислота)	$ \begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} - \text{CH} - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{S} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	Met Met	5,8	1922 Д. Мёллер Казеин
<i>α-Аминокислоты с полярным (гидрофильным) заместителем R</i>				
Глицин (аминоуксусная кислота)	$ \text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2 - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array} $	Gly Gly	6,0	1820 А. Браконно Желатин
Серин (α-амино-β-оксипропионовая кислота)	$ \begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} - \text{CH} - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $	Ser Ser	5,7	1865 Э. Крамер Шелк
Треонин (α-амино-β-оксимасляная кислота)	$ \begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} - \text{CH} - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array} \\ \\ \text{HO} - \text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	Thr Thr	6,5	1925 С. Шрайвер и др. Белки овса
Аспарагин (амид аминокснтарной кислоты)	$ \begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} - \text{CH} - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C} = \text{O} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array} $	Asn Asn	5,4	

Продолжение табл. 10.1

Название	Формула	Сокращение	pI*	Год и автор открытия, источник получения
Глутамин (амид α-аминоглутаровой кислоты)	$ \begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} - \text{CH} - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C} = \text{O} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array} $	Глн Gln	5,7	
<i>α-Аминокислоты с преобладанием кислотных свойств</i>				
Аспарагиновая кислота (аминоянтарная кислота)	$ \begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} - \text{CH} - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C} \\ \swarrow \quad \searrow \\ \text{O} \quad \text{OH} \end{array} $	Асп Asp	3,0	1868 Г. Риттхаузен Ростки спаржи
Глутаминовая кислота (α-аминоглутаровая кислота)	$ \begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} - \text{CH} - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C} \\ \swarrow \quad \searrow \\ \text{O} \quad \text{OH} \end{array} $	Глу Glu	3,2	1866 Г. Риттхаузен Растительные белки
Цистеин (α-амино-β-тиопропионовая кислота)	$ \begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} - \text{CH} - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{SH} \end{array} $	Цис Cys	5,0	1901 Г. Эмбден Яичный белок
Тирозин (α-амино-β-п-оксифенилпропионовая кислота)	$ \begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} - \text{CH} - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{OH} \end{array} $	Тир Tyr	5,7	1848 Ф. Бопп Казеин

Окончание табл. 10.1

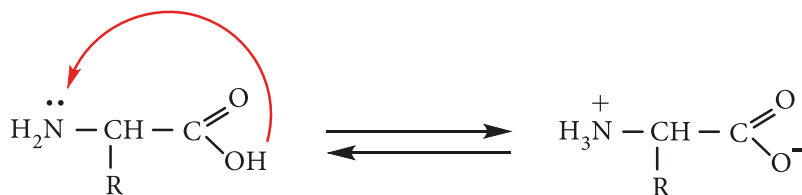
Название	Формула	Сокращение	pI*	Год и автор открытия, источник получения
<i>α-Аминокислоты с преобладанием основных свойств</i>				
(α,ε-диаминокапроновая кислота)	$ \begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} - \text{CH} - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array} \\ \\ (\text{CH}_2)_4 \\ \\ \text{NH}_2 \end{array} $	Лиз Lys	9,8	1889 Э. Дрексель Казеин
Аргинин (2-амино-5-гуанидинпентановая кислота)	$ \begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} - \text{CH} - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{NH} \\ \\ \text{C} = \text{NH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array} $	Арг Arg	10,8	1895 С. Гедин Вещество рога
Гистидин (α-амино-β-имидазол-пропионовая кислота)	$ \begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} - \text{CH} - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{N} \quad \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} \end{array} $	Гис His	7,6	1896 А. Кессель, С. Гедин Стурин, гистоны**

* Гистоны — белки, участвующие в регуляции активности генома. Это белки клеточных ядер.

** Изоэлектрическая точка (соответствующее определение см. в § 52).

Обсудим несколько фактов. Температуры плавления аминокислот намного выше, чем у аминов и карбоновых кислот с таким же числом углеродных атомов в молекуле. Если низшие амины при обычных условиях — газы, карбоновые кислоты — жидкости, то аминокислоты — твердые вещества. Водные растворы аминокислот являются электролитами. При этом значение pH водных растворов аминокислот близко к таковому для нейтральной среды. Константы диссоциации аминокислот намного ниже, чем константы диссоциации аминов и карбоновых кислот. Как это можно объяснить?

В результате переноса иона H^+ от карбоксильной группы к аминогруппе при растворении аминокислоты в воде образуется так называемый биполярный ион:



Биполярный ион носит также название цвиттер-иона (от нем. *zwitter* — двупольный, гибридный). Вот почему аминокислоты являются кристаллическими веществами с высокими температурами плавления: в узлах их кристаллических решеток находятся биполярные ионы, между которыми реализуются ион-ионные взаимодействия.

ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

- Приведите структурные формулы аминокислот со следующими характеристиками:
 - неполярные боковые цепи;
 - полярные боковые цепи;
 - первичная спиртовая группа в боковой цепи;
 - вторичная спиртовая группа в боковой цепи.
 Дайте названия этим аминокислотам.
- Напишите возможные структурные формулы аминокислот состава $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$. Дайте названия аминокислотам по международной номенклатуре. Найдите среди этих изомеров протеиногенные аминокислоты и дайте им тривиальные названия.
- γ -Аминомасляная кислота (ГАМК) является нейромедиатором в центральной нервной системе: ингибирует процесс передачи нервных импульсов. В отличие от большинства α -аминокислот она не имеет D- и L-изомеров. Почему?
- Составьте структурную формулу γ -аминовалериановой кислоты. Напишите ее молекулярную формулу. Составьте структурные формулы трех ее изомеров и дайте им названия.
- Известно, что в противоположность аминам аминокислоты являются нелетучими кристаллическими веществами, плавящимися с разложением при высоких температурах. Чем объясняется такое различие в физических свойствах этих соединений?
- Какие из перечисленных аминокислот имеют оптические изомеры: глицин, треонин, аланин, γ -аминомасляная кислота, серин?
- Массовая доля кислорода в молекуле предельной монокарбоновой моноаминокислоты составляет 24,43 %. Выведите молекулярную формулу аминокислоты, составьте формулы четырех ее изомеров и дайте им названия.

§ 52. СВОЙСТВА АМИНОКИСЛОТ И СПОСОБЫ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ

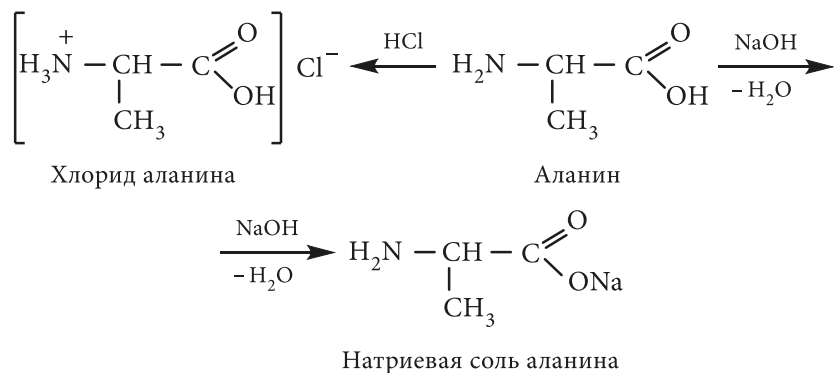
Физические свойства аминокислот

Особенности физических свойств аминокислот во многом обусловлены наличием биполярных ионов. Аминокислоты — бесцветные кристаллические вещества со сравнительно высокими температурами плавления (200–300 °С). Большинство из них растворимы в воде.

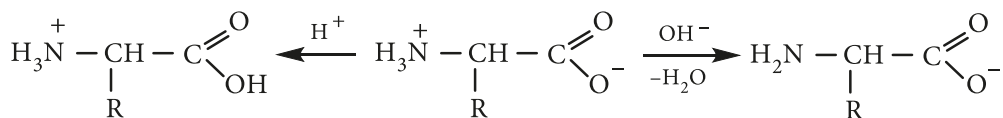
Химические свойства аминокислот

Химические свойства аминокислот обусловлены как наличием карбоксильной так и аминогрупп. Рассмотрим химические свойства на примере α -аминокислот.

Кисотно-основные свойства. Аминокислоты являются амфотерными органическими веществами — они реагируют как с кислотами, так и со щелочами:

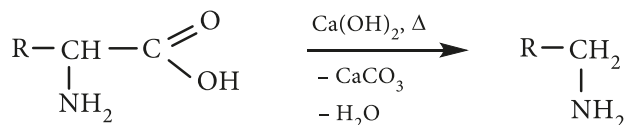


При низких значениях рН аминокислоты существуют в виде катионов, а при высоких — в форме анионов:

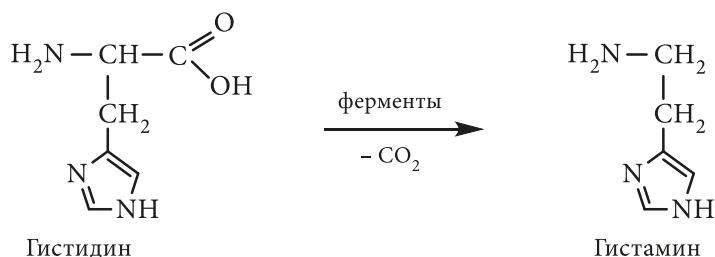


Должно существовать и некоторое промежуточное значение рН, при котором аминокислота будет электронейтральной частицей — биполярным ионом. Это значение рН называют изоэлектрической точкой и обозначают pI . Значение изоэлектрической точки зависит от строения аминокислоты. Оно практически никогда не бывает равным 7 (нейтральная среда), так как карбоксильная группа в молекулах аминокислот проявляет кислотные свойства сильнее, чем аминогруппа — основные. Значения pI для α -аминокислот приведены в табл. 10.1.

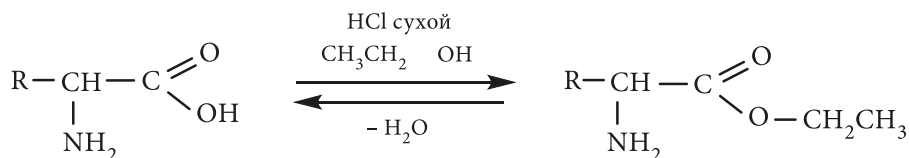
Декарбоксилирование аминокислот. α-Аминокислоты легко подвергаются реакции декарбоксилирования при их кипячении с известковой водой:



При декарбоксилировании α-аминокислот в организме (с участием ферментов — декарбоксилаз) синтезируются амины, выполняющие важные биологические функции. Например, из аминокислоты гистидина образуется гистамин:



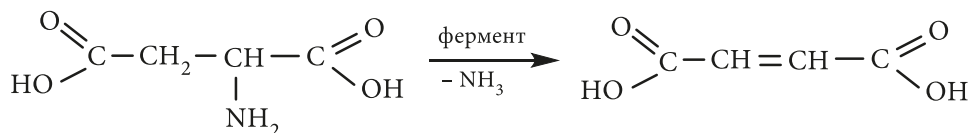
Этерификация аминокислот. Подобно карбоновым кислотам аминокислоты вступают в реакцию этерификации. Обычно ее осуществляют действием сухого хлороводорода на смесь безводного спирта и аминокислоты:



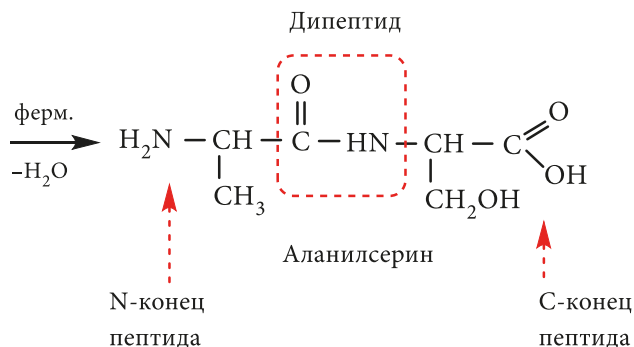
Благодаря этой реакции можно разделять аминокислоты, основываясь на различии температур кипения, образующихся в ходе этерификации сложных эфиров аминокислот. Аминокислоты нелетучи, а их эфиры — летучие вещества.

Дезаминирование аминокислот. Дезаминирование аминокислот является биологически важной реакцией. В результате ее образуются либо гидроксикарбоновые (окислительное дезаминирование), либо непредельные карбоновые кислоты (внутримолекулярное дезаминирование).

Рассмотрим последний процесс на примере дезаминирования аспарагиновой кислоты, которое происходит в организме под действием фермента:

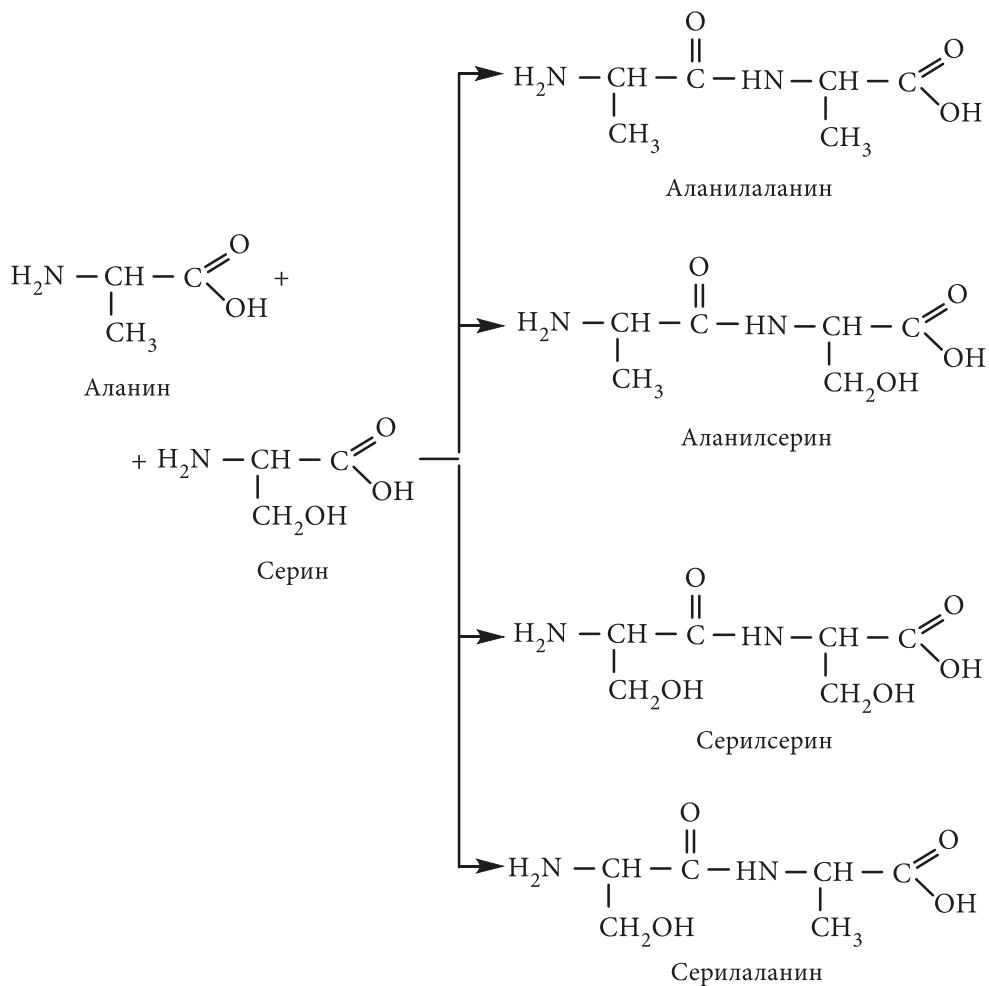


Аспарагиновая кислота

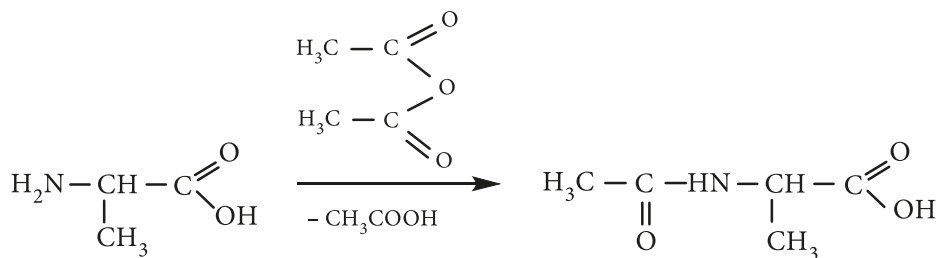


Название дипептида в нашем примере — аланилсерин. Его также можно сокращенно обозначить как Ала-Сер (Ala-Ser).

На самом деле из аланина и серина могут образоваться еще три дипептида.

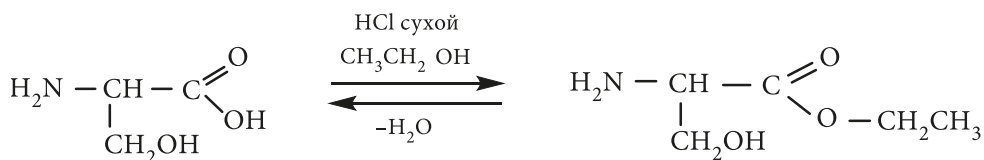


Для направленного синтеза аланилсерина требуется заблокировать аминогруппу аланина, проведя предварительное ацилирование аланина:



N-Ацетилаланин

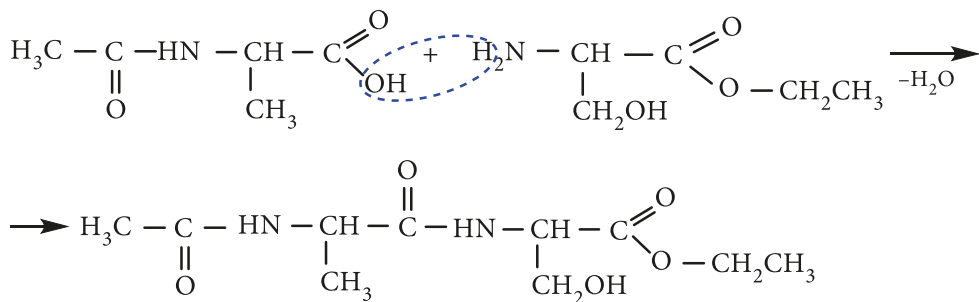
и(или) карбоксильную группу серина, проведя ее этерификацию:



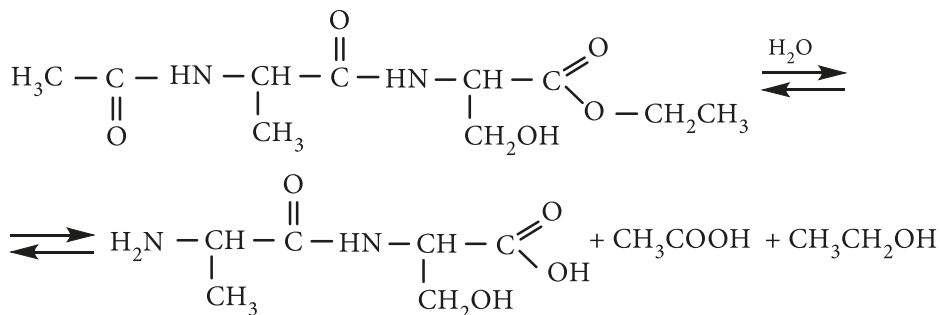
Серин

Этиловый эфир серина

Затем проводят реакцию конденсации:



После получения пептида надо снять защиту:



Защита обычно снимается щелочным гидролизом, в результате которого не разрушаются пептидные связи. Для блокирования С-концевых и N-концевых групп предложено много разных защитных групп с последующими вариантами их удаления.

В 1963 году американский химик Б. Меррифилд (Robert Bruce Merrifield) предложил метод твердофазного синтеза пептида (*метод Меррифилда*). Он основан на присоединении блокируемой аминогруппы к носителю из синтетической смолы — хлорметилполистирола.

Принято различать низкомолекулярные пептиды (олигопептиды), содержащие не более 10 аминокислотных остатков, и полипептиды, в состав которых входят до 100 аминокислотных остатков. Полипептиды с большей молекулярной массой называют белками. Молекулярная масса пептидов составляет до 10 000, а белков — от 10 000 до нескольких миллионов. Термин «белок» применяют в тех случаях, когда число аминокислотных звеньев превышает 50. Пептиды обладают широким спектром биологической активности. Они содержатся во всех живых организмах. К ним относят многие антибиотики, токсины. Некоторые из пептидов обладают гормональной активностью (инсулин, вазопрессин). Вазопрессин, например, состоит из 9 аминокислотных остатков и участвует в регуляции минерального обмена и водного баланса.

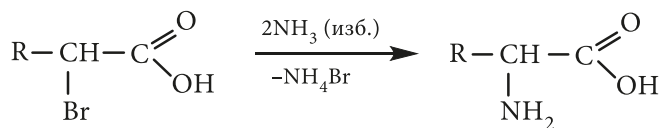
Огромную роль в поддержании уровня сахара в крови выполняет гормон инсулин, вырабатываемый поджелудочной железой. Это уже низкомолекулярный белок, образованный 51 аминокислотными остатками и состоящий из двух цепей, соединенных друг с другом дисульфидными мостиками.

В головном мозге содержится около 150 пептидов, называемых нейропептидами, регулирующих поведение человека и животных. Такие ощущения, как пищевое наслаждение, жажда, удовольствие, память, двигательная активность, сон и зимняя спячка, вызываются различными пептидами. Многие нейротоксины ядовитых грибов, пчел, змей, скорпионов и морских рыб также имеют пептидно-белковую природу.

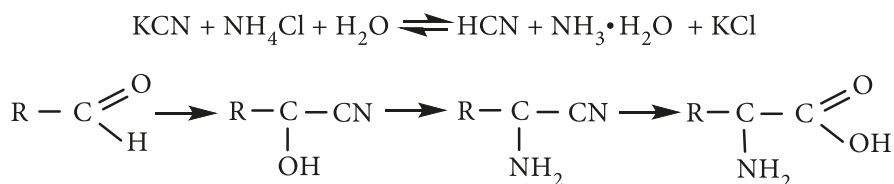
Получение аминокислот

В настоящее время производство аминокислот осуществляется в промышленных масштабах. Их используют для синтеза пептидов, а также как добавки в питательные растворы и лекарственные средства. Оптически активные аминокислоты выделяют из природных белков, получают микробиологическими и ферментативными методами. Достаточно большое место в производстве аминокислот занимают синтетические методы, хотя с их помощью получают рацемические смеси D- и L-аминокислот, а не чистые биологически активные энантиомеры. Рассмотрим два важных способа синтеза α -аминокислот.

Аммонолиз галогенопроизводных карбоновых кислот. Реакцию обычно проводят в присутствии карбоната аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и при десятикратном избытке аммиака:



Циангидринный синтез. Соответствующий альдегид обрабатывают водным раствором смеси цианида калия и хлорида аммония (*метод Штреккера* (Adolph Friedrich Ludwig Strecker)). Образующийся в результате реакции циангидрин претерпевает сначала замещение гидроксильной группы на аминогруппу, а затем гидролиз:



ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Напишите уравнения реакций, подтверждающих амфотерные свойства лейцина и фенилаланина.
2. Напишите структурные формулы следующих аминокислот: глутаминовой кислоты, тирозина, аспарагиновой кислоты. Почему в отличие от большинства аминокислот они плохо растворяются в воде?
3. Алкилированием глицина можно синтезировать бетаин (N,N-диметилглицин). Он содержится в соке свеклы (лат. *Beta vulgaris* — свекла обыкновенная), откуда и получил свое название. Напишите уравнение реакции, с помощью которой можно синтезировать бетаин.
4. В 1957 году из мозга млекопитающих впервые были выделены пептиды, действие которых сходно с действием морфина: они обладают обезболивающим эффектом, влияют на эмоциональное состояние. Эти пептиды были названы энкефалинами. Составьте формулы: а) лейцин-энкефалина Тир-Гли-Гли-Фен-Лей; б) метионин-энкефалина Тир-Гли-Гли-Фен-Мет.
5. Сколько разных пептидов можно получить из трех аминокислот: фенилаланина, тирозина и валина? Составьте формулы таких пептидов.
6. В мышцах животного и человека дипептид карнозин, образованный β-аланином и гистидином, проявляет буферные свойства (что способствует сохранению определенного значения pH). Составьте уравнение реакции синтеза карнозина (β-Ала-Гис) из исходных аминокислот.

7. Глутатион — один из наиболее широко распространенных внутриклеточных пептидов. Он участвует в окислительно-восстановительных процессах в организме и активирует ферменты, расщепляющие белки, играет важную роль в переносе аминокислот через биологические мембраны. Составьте формулу глутатиона, если его состав выражается схемой: γ -Глу–Цис–Гли. Учтите, что в синтезе пептида участвует карбоксильная группа, образованная 5-м углеродным атомом глутаминовой кислоты.
8. Предложите способ синтеза:
 - а) хлорида глицина из целлюлозы;
 - б) натриевой соли аланина из сахарозы;
 - в) метилового эфира валина из β -метилмасляной кислоты.
 Напишите уравнения соответствующих реакций, обозначьте условия их осуществления.
9. Массовая доля кислорода в молекуле предельной монокарбоновой моноаминокислоты составляет 24,43 %. Выведите молекулярную формулу аминокислоты, составьте формулы четырех изомеров и дайте им названия.

§ 53. БЕЛКИ

Общие сведения о белках и их классификация

Белки — биоорганические полимеры, образованные аминокислотами, — имеют строго определенные элементный состав и пространственную структуру. Белки являются полипептидами. Их также называют протеинами (от греч. *protos* — первый, главный). Это название предложил в 1839 году голландский биохимик Жерар Мульдер (Gerard Johannes Mulder), подчеркнув тем самым огромное значение белков для организмов. На долю белков приходится не менее 50 % сухой массы органических соединений животной клетки.

Белки обладают уникальной способностью распознавать биоорганические молекулы и избирательно взаимодействовать как между собой, так и с другими соединениями — нуклеиновыми кислотами, углеводами и липидами.

По составу белки подразделяют на простые (протеины) и сложные (протеиды). Простые белки состоят только из макромолекул полипептидов. Это, например, такие белки, как альбумины и глобулины, которые содержатся в сыворотке крови, гистоны, содержащиеся в клеточных ядрах. Макромолекулы сложных белков включают, помимо полипептидной цепи, еще так называемую простетическую группу. Например, гемоглобин состоит из глобина (полипептида) и *гема* — простетической группы. Гем — это сложное гетероциклическое соединение, в состав которого входит железо. Именно благодаря наличию ионов железа гемоглобин обладает способностью транспортировать кислород. Основные простетические группы различных белков приведены в табл. 10.2.

Таблица 10.2. Основные группы сложных белков и их представители

Название группы	Небелковый компонент	Представители группы
Хромопротеины	Гем	Гемоглобин, миоглобин, гемоцианин, леоглобин
Липопротеины	Липиды	Эндотоксины бактерий, тромбопластин, липопротеины вирусов
Гликопротеины	Углеводы	Коллаген, муцины слюны, опсин сетчатки глаза
Фосфопротеины	Фосфорная кислота	Казеин молока, вителлин яичного белка, ихтулин икры рыб
Металлопротеины	Металлы	Гемэритрин и миоглобин, митохондрокупреин
Нуклеопротеины	Нуклеиновые кислоты (ДНК или РНК)	Хроматин ядра, белки рибосом, белки вирусов

По строению белки подразделяют на фибриллярные и глобулярные. В макромолекуле глобулярного белка полипептидная цепь многократно изогнута и свернута, напоминая клубок. Конкретная форма белковой молекулы определяется природой групп R в остатках аминокислот: более полярные группы расположены на внешней поверхности глобулы. Они обеспечивают растворимость белка в воде. Все ферменты представляют собой глобулярные белки, и их каталитическая способность определяется трехмерным строением молекулы и расположением групп R относительно друг друга. Примерами глобулярных белков являются γ -глобулин, содержащийся в сыворотке крови, миоглобин, альбумин (яичный белок).

Фибриллярные белки образуют соединительные ткани живых организмов — сухожилия, костную и мышечную ткань, кожу, волосы и ногти. Цепи фибриллярных белков принимают форму спиралей, напоминающих скрученную проволоку, или слоев. Фибриллярные белки нерастворимы в воде, а взаимодействия между соседними цепями обеспечивают им механическую прочность. Несколько параллельно расположенных и связанных между собой спиралей образуют фибриллу. Так, коллаген состоит из тройных спиралей, образованных тремя переплетающимися цепями, обуславливая высокую прочность коллаген-содержащих структур. К числу фибриллярных белков относятся, например:

- кератины, содержащиеся в шерсти, волосах и ногтях;
- коллагены, содержащиеся в коже и в соединительных тканях;
- фиброин, содержащийся в шелке;
- эластины, содержащиеся в легких, артериях и некоторых связках.

Строение белков

В 1888 году основатель русской биохимической школы Александр Яковлевич Данилевский впервые высказал предположение о наличии в молекулах белков связи —NH—CO— , которая позднее получила название пептидной. В 1902 году немецкий химик Эмиль Фишер сформулировал полипептидную теорию строения белка, которая впоследствии получила экспериментальное подтверждение. Путем встречного синтеза Фишер доказал, что белки построены из остатков аминокислот, связанных амидной, или пептидной, связью.

В начале 1950-х годов была выдвинута идея о трех уровнях организации белковых молекул — первичной, вторичной и третичной структурах.

Первичная структура белка. Последовательность аминокислотных остатков в индивидуальной белковой молекуле определяет ее первичную структуру. Чередование аминокислотных остатков в молекуле белка строго специфично. Только за счет перестановки аминокислотных остатков различных аминокислот образуется огромное число изомеров: две аминокислоты могут образовать два дипептида, четыре — 24 различных тетрапептидов, восемь аминокислот — 40 120 октапептидов, а 10 — 3 362 780 различных декапептидов. Из 20 аминокислот может быть построено 2 432 902 008 176 640 000 пептидов с одинаковым составом, но различным строением!

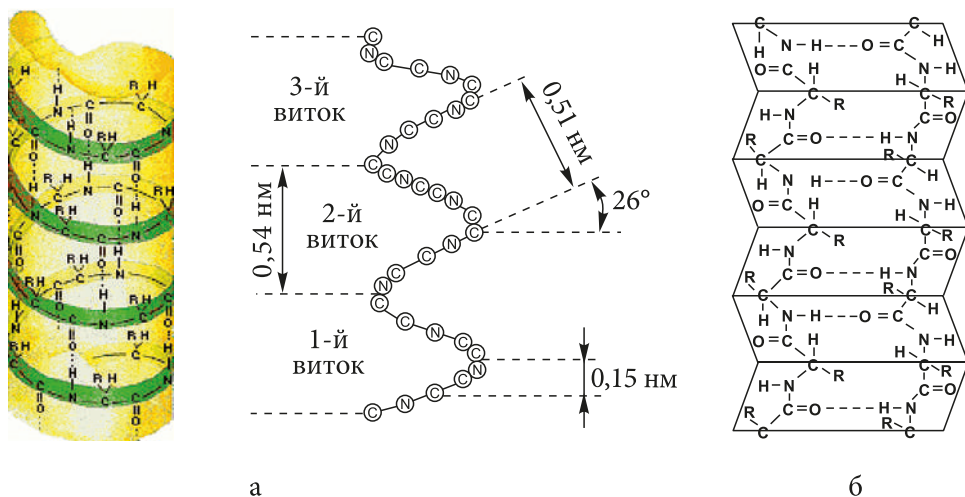
Замена хотя бы одного аминокислотного остатка в молекуле белка может привести к серьезным нарушениям в обмене веществ. Например, одним из тяжелых наследственных заболеваний является серповидноклеточная анемия. У человека, пораженного этим заболеванием, эритроциты крови имеют форму серпа. Такие эритроциты теряют способность переносить кислород. Тайна этой неизлечимой болезни была раскрыта американским ученым Л. Полингом. Оказалось, что у таких больных аномалия гемоглобина обусловлена заменой в одной из цепей 6-го аминокислотного остатка (глутаминовой кислоты) на остаток валина:

...Вал–Гис–Лей–Тре–Про–Глу–Глу–Лиз (в нормальном гемоглобине);

...Вал–Гис–Лей–Тре–Про–Вал–Глу–Лиз (в аномальном гемоглобине).

Первичная структура служит основой построения белковой молекулы. Однако для того чтобы сформировался белок со всеми присущими ему природными свойствами, определяющими его специфичность и биологическую активность, его макромолекулы должны приобрести строго определенную пространственную конфигурацию.

Вторичная структура белка. Строго линейное расположение полипептидной цепи энергетически невыгодно, оно исключает взаимодействие между различными радикалами аминокислотных остатков. Совокупность формы, объема и взаимного расположения отдельных фрагментов белковой молекулы называют конформациями белка.

Рис. 10.1. Модель α -спирали (а) и β -складчатого листа (б)

Вторичная структура белка характеризует форму полипептидной цепи, которая может быть спиралевидной (α -спираль), складчатой (β -складчатый лист) или неупорядоченной. Основную роль в формировании и поддержании вторичной структуры белка играют водородные связи, которые возникают

между группами $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \end{array}$ и $\begin{array}{c} \diagdown \\ \text{H}-\text{N} \\ \diagup \end{array}$, находящимися на разных витках полипептидной цепи.

α -Спираль. Эта структура была открыта Л.Полингом и Р.Кори (Robert Brainard Corey) в 1951 году. Пространственное расположение α -спирали можно представить, вообразив, что полипептидная цепь обвивает цилиндр, а ее боковые радикалы направлены наружу. Витки спирали скреплены между собой за счет водородных связей. Они образуются между пептидными группами, расположенными на соседних витках (рис. 10.1, а).

В одном витке α -спирали уместается 3,6 аминокислотных остатков. Следовательно, полное повторение структуры спирали происходит через 5 витков, или 18 аминокислотных остатков; шаг спирали равен 0,51 нм.

β -Складчатый лист. Такая структура формируется из большого числа параллельных вытянутых полипептидных цепей, связанных между собой множеством водородных связей. Боковые радикалы R располагаются выше и ниже плоскости, проведенной через образовавшийся «складчатый лист» (рис. 10.1, б).

Тип вторичной структуры белковой молекулы определяется ее первичной структурой. Однако при изменении внешних условий форма белковой молекулы может изменяться. Например, полиглицин при любых значениях pH имеет форму α -спирали. В то же время полилизин при значениях pH от 1 до 10 образует беспорядочные клубки, а при $\text{pH} > 12$ самопроизвольно сворачивается в спираль. Это связано с тем, что при низких значениях pH положительно заряженные группы $-\text{NH}_3^+$ отталкиваются друг от друга, что препятствует образованию спирали. При высоких значениях pH, когда группы $-\text{NH}_2$ не заряжены, спиральная конформация наиболее выгодна.

Третичная структура белка. Третичная структура белка определяет общее расположение его полипептидной цепи в пространстве. В формировании третичной структуры белковой молекулы решающая роль принадлежит взаимодействию боковых заместителей аминокислот, которые сближаются в пространстве за счет изгибов полипептидной цепи. Третичная структура белковой молекулы возникает в результате самоорганизации полипептидной цепи. Ее обуславливают первичная и вторичная структуры белковой молекулы и состав окружающего раствора. В стабилизации третичной структуры участвуют водородные связи, а также ионные, дисульфидные и гидрофобные, или ван-дерваальсовы связи. В водных растворах гидрофобные заместители ориентированы внутрь белковой молекулы, образуя там сухие зоны («жирные капли»), а гидрофильные направлены в сторону водной среды. В некоторый момент достигается энергетически выгодная конформация молекулы. Так, в молекуле лизоцима имеются дисульфидные мостики S–S, участвующие в стабилизации третичной структуры этого белка.

Четвертичная структура белка. Крупные молекулы белка с молекулярной массой более 60 000 обычно существуют в форме агрегатов, которые состоят

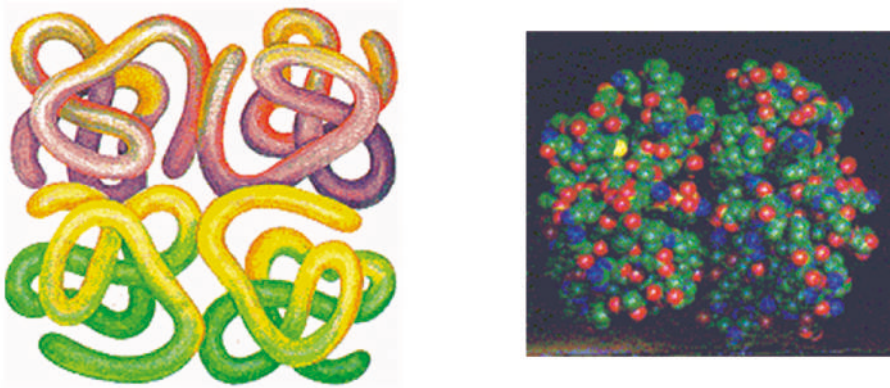


Рис. 10.2. Четвертичная структура белка

из нескольких полипептидных цепей со сравнительно небольшой молекулярной массой. При этом каждая цепь, сохраняя характерную для нее первичную, вторичную и третичную структуру, выступает в роли субъединицы этого агрегата, имеющего более высокий уровень пространственной организации — четвертичную структуру. Такая молекула-агрегат представляет собой единое целое и выполняет биологическую функцию, не свойственную отдельно взятым субъединицам. Например, молекула гемоглобина состоит из четырех субъединиц, и для нее характерна значительно большая лабильность комплекса с кислородом, чем для отдельных ее субъединиц (рис. 10.2).

Молекулярная масса белков, имеющих четвертичную структуру, может достигать нескольких десятков миллионов. Четвертичная структура белков очень чувствительна к внешним воздействиям.

Химические свойства белков

Подобно аминокислотам, белки обладают амфотерным характером. Положение изоэлектрической точки pI для белков зависит от природы входящих в их состав аминокислот. Так, pI пепсина желудочного сока составляет 2,0, желатина — 4,2, казеина — 4,6, альбумина яйца — 4,8, гемоглобина — 6,8, лизоцима — 10,7, клупеина — 12,5.

Рассмотрим важнейшие реакции белков: гидролиз, денатурацию, качественные цветные реакции.

Гидролиз. В кислой среде при повышенной температуре белки гидролизуются с образованием соответствующих аминокислот. В 1820 году французский ученый А. Браконно впервые использовал кислотный гидролиз для разложения белковых веществ. В полученном им гидролизате он обнаружил сладковатое вещество, которое назвал глицином (от греч. *glukeros* — сладкий).

В лаборатории полный гидролиз проводят при нагревании в запаянных ампулах белка с 20%-ной HCl до $110^{\circ}C$ в течение 24 ч. При таких условиях гидролиз проходит до конца.

В организме гидролиз белков осуществляется под действием протеолитических ферментов (протеаз) и строго контролируется. Примерами таких ферментов являются пепсин (фермент, содержащийся в желудочном соке), трипсин (фермент поджелудочной железы), пептидазы (ферменты кишечника). Действие ферментов специфично: каждый из них расщепляет пептидную связь, образованную определенными аминокислотами.

Денатурация. Денатурация — разрушение природной (нативной) конформации макромолекул белка под внешним воздействием. Пространственная структура белков может нарушаться под влиянием ряда факторов: повышения температуры, изменения pH и ионной силы среды, облучения УФ

и рентгеновскими лучами, присутствия веществ, способных дегидратировать молекулу белка (этанол, ацетон, мочеви́на) или вступать во взаимодействие с его заместителями (окислители, восстановители, формальдегид, фенол), — и даже при сильном механическом перемешивании растворов. При денатурации разрушаются четвертичная, третичная и вторичная структуры, а первичная структура белка сохраняется. Поэтому денатурация может иметь обратимый (денатурация — ренатурация) или необратимый характер в зависимости от природы белка и интенсивности внешнего воздействия. Необратимая денатурация обычно происходит при тепловом воздействии (например, свертывание яичного альбумина при варке яиц). У денатурированных глобулярных белков уменьшается сродство к воде, так как на поверхности молекул оказывается много гидрофобных радикалов. Поэтому снижается их растворимость, появляются хлопья или осадок. Главное, что при денатурации утрачивается биологическая активность и глобулярных, и фибриллярных белков.

Качественные реакции на белок. Среди качественных реакций на белок наибольшее распространение получили биуретовая, ксантопротеиновая и сульфигидрильная реакции.

Биуретовая реакция. Если к 1 мл раствора белка добавить 2–3 мл раствора гидроксида натрия или калия, а затем несколько капель раствора сульфата меди(II), то жидкость окрашивается в фиолетовый или красно-фиолетовый цвет.

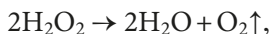
Ксантопротеиновая реакция. Эта реакция служит для обнаружения аминокислот, содержащих ароматические радикалы. Тирозин, фенилаланин, триптофан при взаимодействии с азотной кислотой образуют нитропроизводные, окрашенные в желтый цвет. В щелочной среде нитропроизводные аминокислот образуют соли, окрашенные в оранжевый цвет. К 1 мл раствора белка приливают 0,5 мл концентрированной азотной кислоты и нагревают до появления желтой окраски. После охлаждения добавляют 1–2 мл 20%-ного раствора гидроксида натрия до появления оранжевой окраски раствора.

Сульфигидрильная реакция (реакция Фоля). При щелочном гидролизе «слабосвязанная сера» в цистеине и цистине сравнительно легко отщепляется с образованием сероводорода. Сероводород тут же реагирует со щелочью, образуя сульфид-ионы. При добавлении реагента на сульфид-ион, например ацетата свинца(II), происходит образование осадка сульфида свинца(II) серо-черного цвета. К 1 мл раствора белка приливают 0,5 мл 20%-ного раствора гидроксида натрия. Смесь нагревают до кипения, а затем добавляют 0,5 мл раствора ацетата свинца(II). Наблюдается выпадение серо-черного осадка.

Биологические функции белков

Структурная функция. Основу костной и соединительной тканей, шерсти, роговых образований составляют структурные белки, например коллаген. Они же формируют остов клеточных органелл (митохондрий, мембран и др.). Белки соединительных тканей выполняют механическую функцию: они служат опорой тканей, «выстилают» кожу, обеспечивают прочность и эластичность кровеносных сосудов, трахей и т.д. Нерастворимые нити соединительной ткани состоят из фибриллярного белка коллагена. В организме человека доля коллагена среди других белков наиболее высока. При кипячении коллагена образуется всем известный желатин, нашедший разнообразное применение. Другим белком соединительной ткани является эластин. В отличие от коллагена он не образует желатин.

Каталитическая функция. Одна из важнейших функций белков в организме — биокаталитическая. Белки, выполняющие в организме функции катализаторов, называются ферментами (энзимами). Ферменты обладают совершенно фантастической производительностью, пока недостижимой ни в одном промышленном химическом процессе. Например, в реакции разложения пероксида водорода H_2O_2 ферментом каталазой:



одна молекула каталазы за 1 с разлагает 100 тыс. молекул H_2O_2 .

Холинэстераза из электрического органа ската имеет активность на порядок выше — 1 млн элементарных химических превращений в секунду! Ферменты обладают особыми свойствами, отличающими их от обычных катализаторов: необыкновенно высокими активностью, чувствительностью к различным воздействиям и специфичностью действия. Известно более 2 тыс. ферментов, установлена первичная структура многих из них. Раньше всего это удалось сделать для рибонуклеазы и лизоцима. Для многих ферментов расшифрована также и третичная структура, что важно для понимания механизма их действия. Ряд ферментов обладает сложной четвертичной структурой.

Питательная функция. Эта функция осуществляется белками, которые являются резервными (питательными). Например, белок яйца обеспечивает рост и развитие плода, белки молока служат источником питания для новорожденного.

Транспортная функция. Транспортные белки участвуют в переносе метаболитов (продуктов обмена веществ), ионов и различных веществ по руслу крови, во внеклеточных тканевых жидкостях, внутрь клеток через клеточные мембраны. Например, гемоглобин транспортирует молекулы кислорода и углекислого газа, белок церулоплазмин — ионы меди, транспортные липо-

протеины переносят липиды и т.д. Важную роль играют белки-переносчики, образующие ионные каналы в нервных волокнах.

Защитная функция. Защитную функцию выполняют специфические белки (антитела), образующиеся в организме. Они обеспечивают связывание и обезвреживание веществ, поступающих в организм или появляющихся в результате жизнедеятельности вирусов и бактерий. Такие чужеродные (т.е. не свойственные данному организму) вещества, вызывающие выработку антител, называют антигенами. При повторном введении в организм подобное вещество немедленно атакуется антителом, которое блокирует введенный антиген. На этом основана защита организма от болезнетворных бактерий и вирусов. Защитную функцию выполняет также белок плазмы крови фибриноген, участвуя в процессе свертывания крови и тем самым уменьшая кровопотери при травмах.

Сократительная функция. Белки мышц способны преобразовывать химическую энергию в механическую. Мышцы выполняют в организме двигательную и опорную функции. Переходя от состояния покоя к активной деятельности, мышца развивает удельную мощность до 1 кВт на 1 кг массы тела.

Мышечные нити содержат три белка: актин, миозин и тропомиозин. Миозин — крупный белок, молекулы которого представляют собой длинные асимметричные «хвосты» с плотной глобулярной «головкой». Это четвертичная структура молекулы, сформированная двумя субъединицами — полипептидными цепями, которые можно было разъединить. Такие нити являются самыми длинными из всех известных ныне полипептидных цепей природных белков: они состоят приблизительно из 1800 аминокислотных остатков. Другой белок, актин, по своим размерам в 10 раз меньше. Это глобулярный белок, состоящий из единственной полипептидной цепи, в которой 374 аминокислотных остатка. При взаимодействии актина и миозина происходит образование комплекса актомиозина. Молекулярный механизм сокращения мышцы сводится к образованию и расщеплению актомиозинового комплекса. Мышечное сокращение — сложный процесс, требующий затрат энергии. Эта энергия поступает за счет расщепления аденозинтрифосфата (АТФ) в присутствии ионов Ca^{2+} . Кроме того, очень важно знание механизма передачи сигналов о включении и выключении мышцы и передачи этого сигнала по самому мышечному волокну.

Тропомиозин — глобулярный белок, взаимодействующий с актином в мышечной ткани. Когда мышца расслаблена, тропомиозин отделяет актин от миозина.

Гормональная функция. *Гормоны* — вещества-регуляторы физиологических процессов в организме — являются в основном или представителями класса стероидов, или веществами белковой природы: пептидами или белками

(существуют исключения, например адреналин). Так, например, гормон инсулин — белок, регулирующий уровень содержания сахара в крови. В гипофизе синтезируются пептидные гормоны окситоцин и вазопрессин. В регуляции артериального давления участвует гормон ангиотензин — восьмичленный пептид.

ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. В каких условиях проводится гидролиз белков? Какую информацию можно получить при их полном и частичном гидролизе?
2. Какие виды химических связей обуславливают первичную, вторичную, третичную структуры белка?
3. Выведите молекулярную формулу инсулина, если его элементный состав таков: массовая доля углерода — 53,6 %, водорода — 5,93 %, кислорода — 21,1 %, азота — 16,0 %, серы — 3,37 %. Относительная молекулярная масса инсулина составляет 5687.
4. Приведите примеры взаимодействий аминокислотных остатков, стабилизирующих третичную структуру белка. Между какими конкретно аминокислотными остатками эти взаимодействия могут осуществляться?
5. Одна из цветных реакций на белок — взаимодействие с азотной кислотой, называемая ксантопротеиновой (греч. *xanthos* — желтый) реакцией. Какие химические превращения происходят в данном случае?
6. Как доказать, что выданное вам вещество — белок? Как осуществить его денатурацию?
7. Многие ученые считают, что соединения, встречающиеся в межзвездном пространстве, — это те исходные «кирпичики», из которых образуются сложнейшие «земные молекулы»: аминокислоты, белки. В 1953 году американский ученый С. Миллер (Stanley Lloyd Miller) поместил в сосуд метан CH_4 , аммиак NH_3 , диоксид углерода CO_2 и воду (молекулы этих веществ присутствуют в межзвездной среде). Смесь нагрели и через нее пропустили электрический разряд, который имитировал молнию. Среди продуктов реакции Миллер обнаружил и некоторые аминокислоты. Выскажите свои соображения о том, как они могли получиться.

ГЛАВА 11

Гетероциклические соединения. Нуклеиновые кислоты

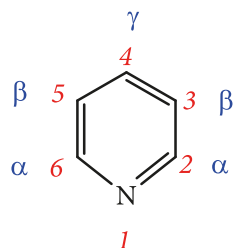
§ 54. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Общие сведения о гетероциклических соединениях

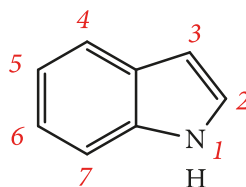
Гетероциклические соединения — органические вещества, молекулы которых имеют циклические структуры и содержат в составе циклов наряду с атомами углерода атомы других элементов (азота, серы, кислорода и др.), так называемые *гетероатомы* (греч. *heteros* — другой, иной). Гетероциклические соединения входят в состав многих природных веществ: нуклеиновых кислот, хлорофилла, витаминов, гема крови и т. д. Они могут различаться общим числом атомов в цикле, природой и числом гетероатомов, быть насыщенными или ненасыщенными, замещенными или не содержащими заместителей.

Как правило, гетероциклы имеют тривиальные названия, принятые номенклатурой IUPAC.

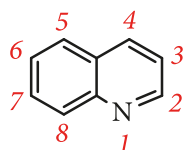
При составлении названия по номенклатуре IUPAC гетероатом обычно получает наименьший номер. Иногда для обозначения атомов цикла используют греческие буквы. Если в конденсированных системах гетероатом не находится рядом с местом конденсации циклов, нумерация начинается с того атома, который находится ближе всего к месту конденсации (как, например, в случае *изохинолина*). При этом гетероатом приобретает наименьший из возможных номеров.



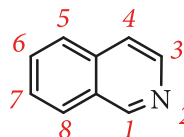
Пиридин



Индол

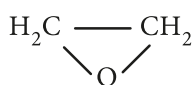


Хинолин

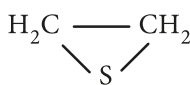


Изохинолин

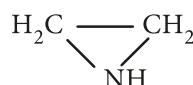
Молекулы простейших гетероциклических соединений представляют собой трехчленные циклы, например:



Этиленоксид
(Оксиран)

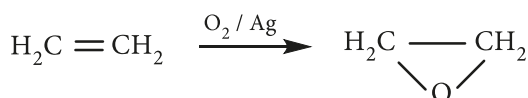


Этиленсульфид
(Тииран)



Этиленимин
(Азиридин)

С этиленоксидом мы уже встречались ранее. Это циклический простой эфир, который может быть получен при окислении этилена кислородом воздуха в присутствии металлического серебра:



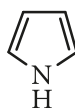
Наиболее хорошо изучены и широко распространены пяти- и шестичленные гетероциклические соединения, молекулы которых содержат в составе цикла один либо два атома азота, кислорода или серы.



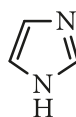
Фуран



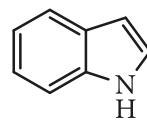
Тиофен



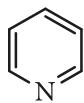
Пиррол



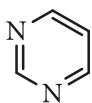
Имидазол



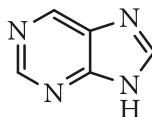
Индол



Пиридин



Пиримидин



Пурин

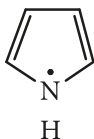
Простейшими пятичленными гетероциклическими соединениями являются *фуран*, *тиофен* и *пиррол*. Если исходить из обычных классических структур пятичленных гетероциклов, можно предположить, что каждое из этих соединений должно обладать свойствами сопряженного диена, а также простого эфира (фуран), сульфида (тиофен) или амина (пиррол) соответственно. Однако в целом эти гетероциклические соединения не проявляют ожидаемых свойств: тиофен не вступает в обычных условиях в реакции окисления, типичные для сульфидов, а пиррол не обладает свойствами основания, характерными для аминов. Шесть *p*-электронов (четыре электрона двух π -связей и два электрона гетероатома) их молекул образуют общее электронное облако, подобно бензолу. Поэтому типичной для указанных гетероциклов и их производных является способность вступать в реакции электрофильного замещения: реакции нитрования, сульфирования, галогенирования, ацилирования. По убыванию ароматических свойств пятичленные гетероциклы составляют следующий ряд: бензол > тиофен > пиррол > фуран.

Азотсодержащие гетероциклические соединения

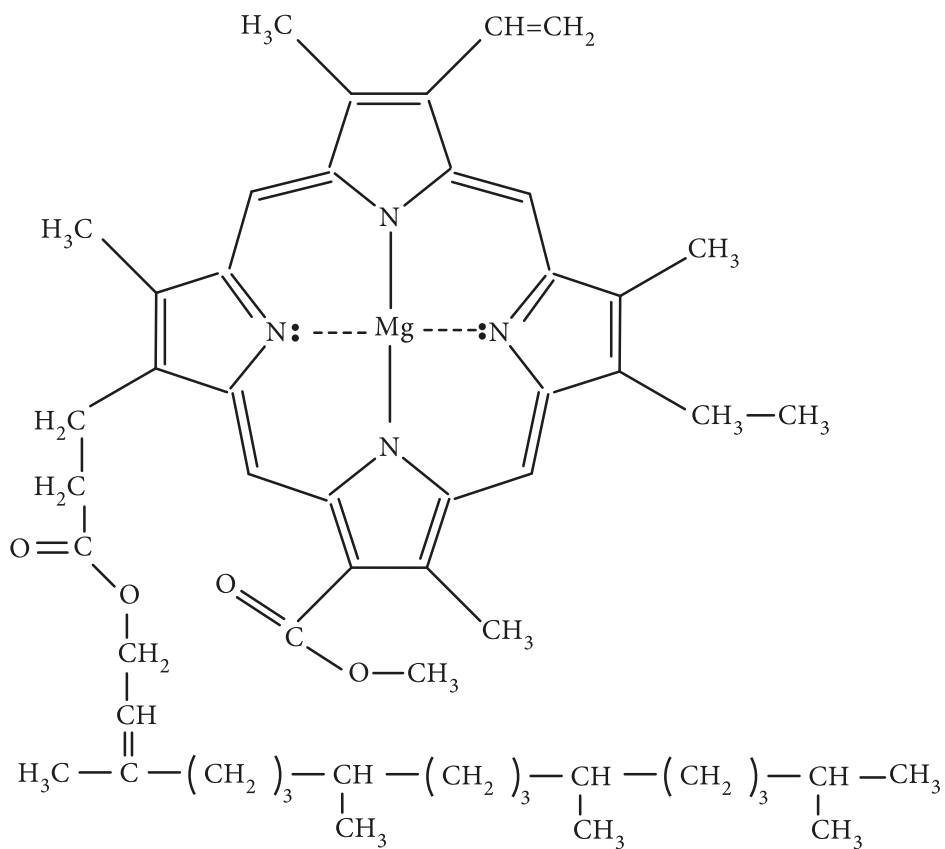
Важнейшими из азотистых гетероциклов являются *пиррол* и *пиридин*.

ПИРРОЛ

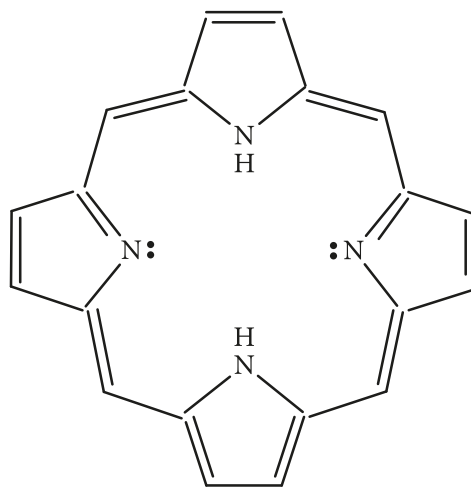
Молекулярная формула пиррола C_4H_5N :



Впервые это соединение было выделено в 1834 году немецким химиком Ф. Ф. Рунге (Friedlieb Ferdinand Runge) из каменноугольной смолы. Пиррол (от греч. *pyrrhos* — огнецветный + лат. *ol[eum]* — масло: лучина, смоченная соляной кислотой и внесенная в пиррол, окрашивается в красный цвет) представляет собой бесцветную жидкость с характерным запахом и температурой кипения 130°C , вследствие окисления быстро темнеющую на воздухе. Он плохо растворяется в воде, но достаточно хорошо — в органических растворителях.



Хлорофилл



Порфирин

При действии на данное соединение минеральных кислот происходит его ос-
моление, что следует учитывать при проведении реакций с участием пиррола.

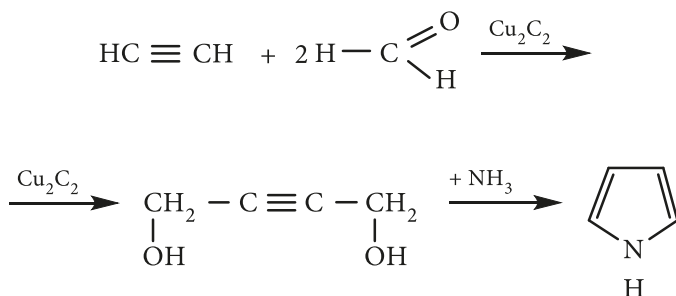
Пиррольные кольца включены в так называемые порфириновые системы
гемоглобина, хлорофилла, витамина В₁₂.

Бензпиррол, или индол, был использован немецким химиком А. Байером
в качестве исходного соединения для синтеза красителя индиго.

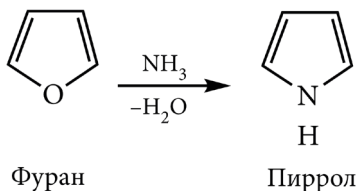
1. Получение пиррола

Пиррол в небольших количествах содержится в каменноугольной смоле.

Одним из основных методов его синтеза является реакция ацетилена
с формальдегидом в присутствии диацетиленида меди и последующим вза-
имодействием образующихся паров бутиндиола-1,4 с аммиаком при 300 °С
в присутствии оксида алюминия:

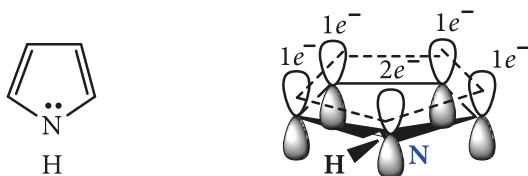


Пиррол можно получить взаимодействием фурана с аммиаком при темпе-
ратуре 400–500 °С:

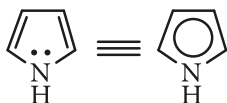


2. Строение молекулы пиррола

В молекуле пиррола атомы углерода и азота находятся в состоянии sp^2 -
гибридизации. Четыре атома углерода и один атом азота пиррольного кольца
связаны σ -связями с соседними атомами с участием sp^2 -гибридных орбиталей.
При этом у каждого углеродного атома остается по одному электрону, а у атома
азота — два. Эти электроны занимают p -орбитали. Перекрывание p -орбиталей
приводит к возникновению единого шестиелектронного облака — ароматиче-
ского секстета:



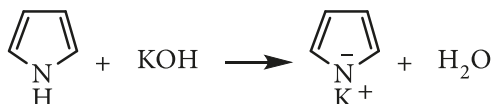
Однако если в случае бензола π -электронная плотность распределена равномерно (его дипольный момент равен нулю), то в молекуле пиррола π -орбитали деформированы из-за смещения π -электронов в направлении кольца (дипольный момент составляет 1,8 D). Степень ароматичности пиррола ниже, чем у бензола. Электронная плотность на атомах углерода (особенно в положениях 2 и 5) несколько выше, чем в молекуле бензола. Пиррол легче, чем бензол, вступает в реакции электрофильного замещения. Свободная электронная пара атома азота, которая должна была бы обеспечить пирролу основные свойства, вовлечена в образование ароматической системы пиррольного кольца. Атом азота с таким электронным строением называется *пиррольным*:



3. Химические свойства пиррола

Основные свойства пиррола слабо выражены. Он не образует солей с кислотами и не дает четвертичных аммониевых солей при обработке алкилгалогенидами.

Реакция с основаниями. Пиррол проявляет свойства слабой кислоты (N–H-кислота), взаимодействуя при 130 °С с KOH и образуя соли — пиррилаты:

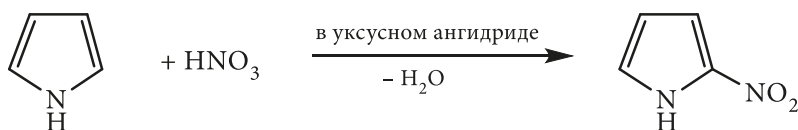


Гидрирование пиррола. Гидрирование пиррола в присутствии катализаторов (Pt, Ni, Pd) до его насыщенного аналога — вторичного циклического амина *пирролидина* — приводит к потере ароматичности и увеличению основных свойств в 10^{11} раз. Если использовать в качестве восстановителя цинк в соляной кислоте, происходит ступенчатое восстановление пиррола с образованием сначала 3-пирролина, а затем пирролидина:



Пирролидиновое кольцо входит в состав многих алкалоидов. Наличие его придает алкалоидам такое свойство, как основность. Отсюда и их название (англ. *alkali-like* — подобный щелочи).

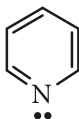
Реакции электрофильного замещения. Пиррол проявляет свойства, характерные для ароматических соединений: вступает в реакции электрофильного замещения. Атака электрофильного агента происходит преимущественно по α -углеродным атомам, где электронная плотность выше. Реакции идут в более мягких условиях, чем для бензола. Например, нитрование пиррола обычно осуществляют азотной кислотой в уксусном ангидриде:



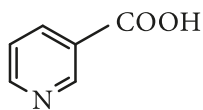
Ацилирование проводят ангидридами кислот при нагревании, но без катализатора.

ПИРИДИН

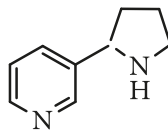
Молекулярная формула пиридина $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$:



Пиридин — бесцветная жидкость с резким характерным неприятным запахом, растворимая в воде и кипящая при температуре 115°C ; пиридин ядовит; используется в качестве растворителя. Пиридиновый гетероцикл входит в состав молекул некоторых витаминов группы В (например, *никотиновой кислоты*), лекарств, красителей, алкалоидов, в частности никотина:



Никотиновая кислота
(витамин PP)

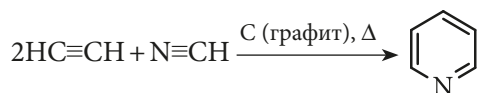


Никотин

1. Получение пиридина

Впервые пиридин был выделен английским химиком Т. Андерсоном (Thomas Anderson) в 1849 году из костного дегтя. В 1877 году английский химик Уильям Рамзай (William Ramsay) предложил способ получения пиридина

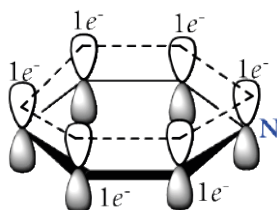
в лабораторных условиях путем пропускания ацетилена и циановодорода через нагретую графитовую трубку:



2. Строение молекулы пиридина

Все атомы углерода и атом азота молекулы пиридина находятся в sp^2 -гибридном состоянии. Две гибридных орбитали атома азота участвуют в образовании σ -связей с соседними углеродными атомами, третья sp^2 -гибридная орбиталь содержит неподеленную электронную пару, которая, в отличие от пиррола, не вовлечена в π -систему пиридинового кольца.

Перекрытие пяти p -орбиталей атомов углерода и p -орбитали атома азота приводит к образованию единого шестиелектронного облака:



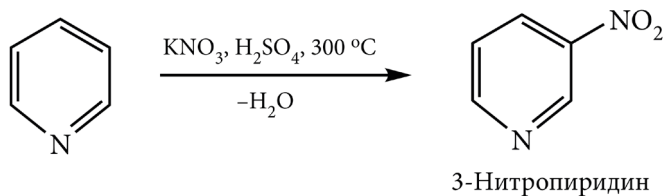
Таким образом, молекула пиридина — плоская, циклическая, содержащая $4n+2$ делокализованных π -электронов, — удовлетворяет критериям ароматичности Хюккеля. Атом азота оттягивает на себя общее электронное облако пиридинового цикла, нарушая, в сравнении с бензолом, его симметрию: электронная плотность смещена в направлении атома азота (дипольный момент молекулы пиридина равен 2,3 D). Атом азота, характеризующийся таким электронным строением, называется *пиридиновым*.

3. Химические свойства пиридина

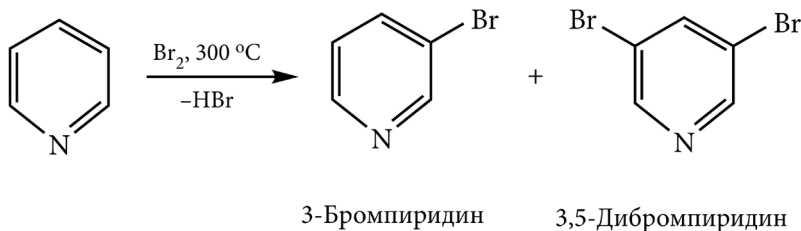
Свойства пиридина можно прогнозировать исходя из строения его молекулы. Наличие делокализованной системы π -электронов в молекуле пиридина обеспечивает ему свойства ароматических соединений. Атом азота обладает большей электроотрицательностью, чем углеродные атомы. Это приводит к общему снижению активности пиридина в реакциях электрофильного замещения и возможности этого гетероцикла вступать в реакции нуклеофильного замещения.

Электрофильное замещение. В реакциях электрофильного замещения пиридин ведет себя подобно сильно дезактивированному производному бензола. В жестких условиях он вступает в реакции нитрования, сульфирования, галогенирования, в ходе которых электрофильная частица атакует положения 3 и 5 пиридинового кольца. Реакции алкилирования для пиридина не характерны.

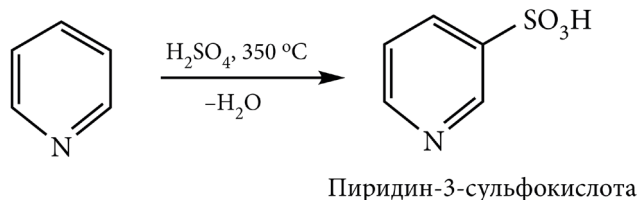
Нитрование пиридина происходит в жестких условиях при температуре 300 °С с незначительным выходом:



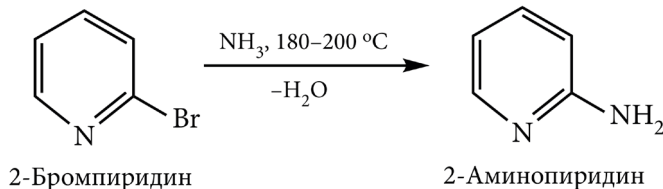
Бромирование:



Сульфирование:

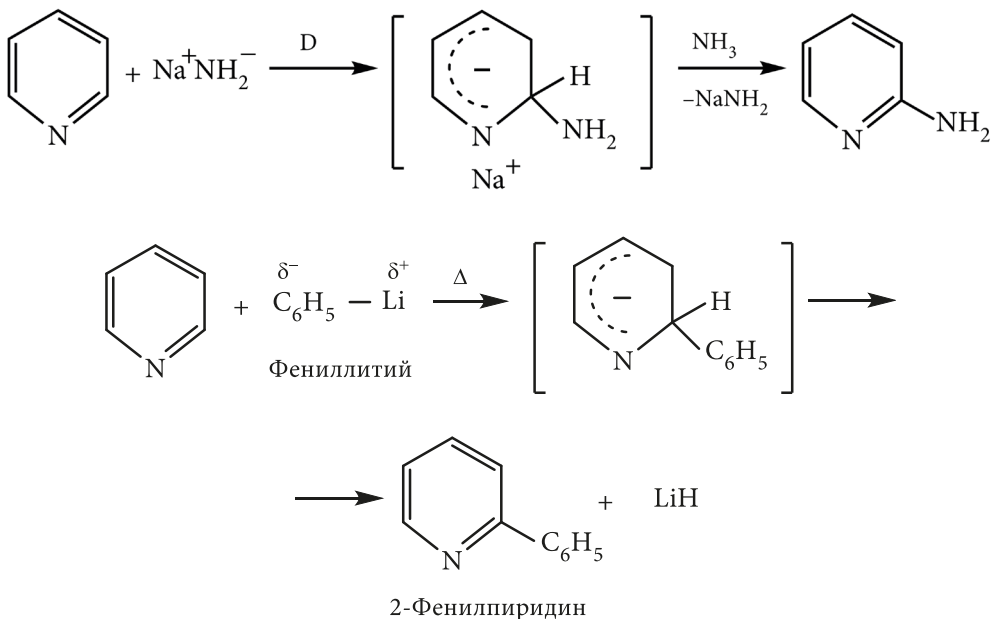


Нуклеофильное замещение. Нуклеофильное замещение в молекуле пиридина проходит преимущественно в положениях 2 и 4:

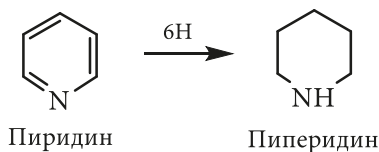


Реакционная способность пиридина в реакциях нуклеофильного замещения столь велика, что замещению может подвергаться даже сильно основной

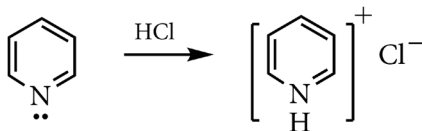
гидрид-ион. Именно так идут реакции аминирования пиридина амидом натрия (*реакция Чичибабина*) и алкилирования с использованием литийорганических соединений:



Восстановление пиридина. Пиридин, в отличие от бензола, может быть восстановлен водородом в момент выделения ($\text{Na} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) с образованием пиперидина — вторичного циклического амина:



Взаимодействие с кислотами. Пиридин, в отличие от пиррола, может проявлять свойства основания, образуя с кислотами соли пиридиния:



Однако включение атома азота в ароматическое кольцо заметно сказывается на проявлении этих свойств: пиридин — слабое основание в отличие от

Таблица 11.1. Значения констант основности некоторых оснований

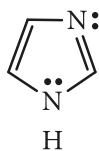
Основание	Константа основности (pK_b)
Аммиак	4,8
Метиламин	3,4
Анилин	9,4
Пиррол	14,7
Пиридин	9,0
Пиперидин	2,9

его гидрированного аналога пиперидина. Константы основности обсуждаемых гетероциклов и аминов приведены в табл. 11.1:

Чем меньше значения pK_b , тем более основными свойствами обладает азотистое соединение.

ПЯТИЧЛЕННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ С ДВУМЯ АТОМАМИ АЗОТА: ИМИДАЗОЛ И ПИРАЗОЛ

Имидазол представляет собой кристаллическое вещество с температурой плавления 90°C , хорошо растворимое в воде:

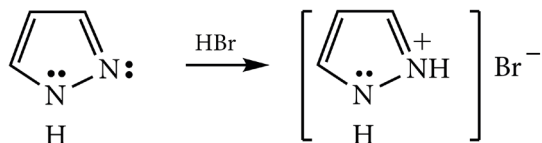


Имидазол

Имидазольный цикл входит в состав незаменимой для человеческого организма аминокислоты — гистидина. В молекуле имидазола в положениях 1 и 3 находятся два атома азота пиррольного и пиридинового типа соответственно.

Изомерная имидазолу молекула *пиразола* (кристаллическое вещество с температурой плавления 70°C) также содержит в цикле (в положениях 1 и 2): два атома азота пиррольного и пиридинового типов соответственно. Поэтому имидазол и пиразол могут проявлять свойства *амфотерных* соединений

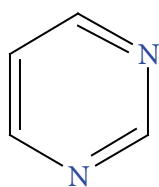
и реагировать с минеральными кислотами, образуя соли за счет пиридинового атома азота:



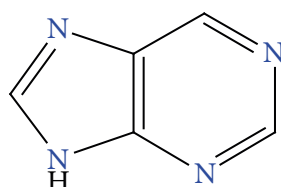
Производные пиразола широко используются в качестве лекарственных препаратов и красителей.

ПУРИНОВЫЕ И ПИРИМИДИНОВЫЕ ОСНОВАНИЯ

Кольцо пириимидина содержат молекулы многих природных веществ:



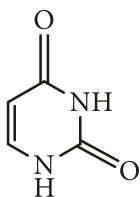
Пириимидин



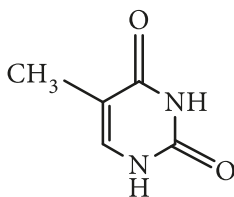
Пурин

Среди соединений, содержащих неконденсированные пириимидиновые ядра и встречающихся в природе в свободном состоянии, можно назвать витамины В₁ и В₁₃, антибиотик амицетин. Однако наибольшее внимание привлекают производные пириимидина, входящие в состав нуклеиновых кислот: урацил, цитозин и тимин:

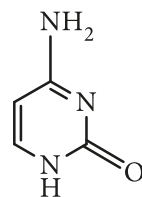
Производные пириимидина



Урацил

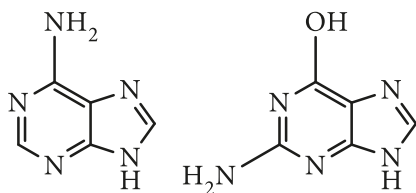


Тимин



Цитозин

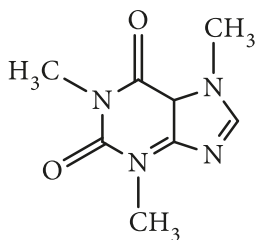
Производные пурина



Аденин

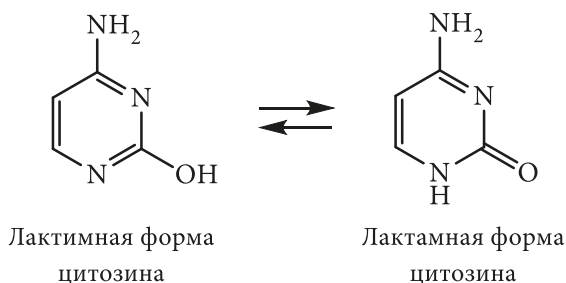
Гуанин

Производное пурина *кофеин* встречается в кофейных зернах и листьях чая, возбуждающе действует на центральную нервную систему и деятельность сердца.



Кофеин

Важной особенностью оксопроизводных пиримидина и пурина является возможность их таутомерных (лактам-лактимных) превращений, например:

Лактимная форма
цитозинаЛактамная форма
цитозина

Пуриновые и пиримидиновые основания являются структурными элементами нуклеиновых кислот. РНК (*рибонуклеиновая кислота*) отличается по составу азотистых оснований от ДНК (*дезоксирибонуклеиновая кислота*). В молекулу РНК вместо тимина включен урацил.

ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Пиррольный атом азота для образования сопряженной системы предоставляет два p -электрона, а пиридиновый атом — один p -электрон. Обсудите характер атомов азота в молекулах пиримидина, пурина, индола, имидазола.
2. Почему температура кипения пиррола, несмотря на его меньшую молекулярную массу по сравнению с пиридином, выше? (Температура кипения пиррола составляет 131°C , а пиридина — $115,3^\circ\text{C}$.)
3. Пиррол ведет себя как слабая кислота. Подтвердите это уравнениями химических реакций и дайте соответствующие объяснения.
4. Запишите реакцию имидазола с соляной кислотой. Какой атом азота в молекуле имидазола определяет его основные свойства?
5. Почему для гидрированных аналогов пиррола и пиридина не характерны реакции электрофильного замещения?
6. Почему у гидрированных аналогов пиррола и пиридина резко возрастают основные свойства?
7. Запишите уравнения химических реакций нитрования, ацилирования и гидрирования пиррола и укажите условия, при которых они возможны.
8. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие цепочки превращений:
 - а) карбид кальция \rightarrow ацетилен \rightarrow пиридин \rightarrow хлорид пиридиния;
 - б) 1,4-бутиндиол \rightarrow пиррол \rightarrow пирролидин.
9. Некоторое гетероциклическое соединение А можно получить по следующей схеме:



Известно, что А проявляет основные свойства, причем имеет две константы основности. В щелочной среде А легко может конденсироваться с формальдегидом с образованием соединения В. При сжигании 1,08 г вещества А образуется 2,64 г оксида углерода(IV), 0,72 г воды и азот. Для сгорания этого вещества потребовалось 1,792 л (н. у.) кислорода. При окислении 1 моль вещества Z перманганатом калия в кислой среде образуется 1 моль оксида углерода(IV). Определите вещества А, В, X, Y, Z; напишите уравнения реакций, соответствующих приведенной выше схеме; предложите путь превращения пиррола в Y.

§ 55. НУКЛЕИНОВЫЕ КИСЛОТЫ

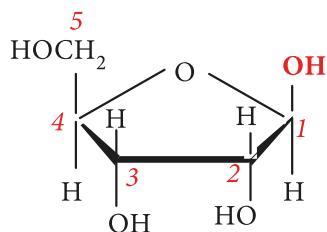
Потрясающие вещи происходят в биологии. Мне кажется, Джим Уотсон сделал открытие, сравнимое с тем, что сделал Резерфорд в 1911 г.

История исследования строения и распространенности нуклеиновых кислот

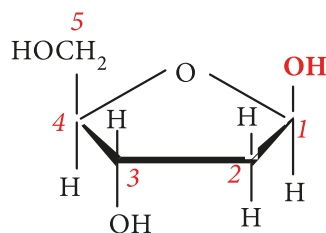
Эпиграфом к этой теме послужили строки из письма физика-теоретика и биофизика Макса Дельбрюка (Max Ludwig Henning Delbrück) Нильсу Бору от 14 апреля 1953 года. Речь идет о *нуклеиновых кислотах*.

Впервые нуклеиновые кислоты были обнаружены в 1869 году швейцарским врачом и биологом Ф. Мишером (Friedrich Miescher) в ядрах клеток (лат. *nucleus* — ядро). Наряду с белками и углеводами, они являются биополимерами, участвуя в различных синтетических процессах клетки, в передаче наследственных свойств организма и в биосинтезе специфических для каждого организма белков. При этом данные вещества существенно отличаются от белков и по биологическому действию, и по физико-химическим характеристикам.

Нуклеиновые кислоты (НК) построены не из аминокислот, а из *нуклеотидов*, образующихся при гидролизе НК. Нуклеотид состоит из трех частей: азотистого гетероциклического основания (пуринового и пиримидинового ряда), моносахарида (пентозы: рибозы или дезоксирибозы) и остатка фосфорной кислоты. В зависимости от природы моносахарида они подразделяются на рибонуклеиновые кислоты (РНК) и дезоксирибонуклеиновые кислоты (ДНК). В молекуле РНК роль моносахарида играет рибоза, а в молекуле ДНК — дезоксирибоза:



β -D-Рибоза

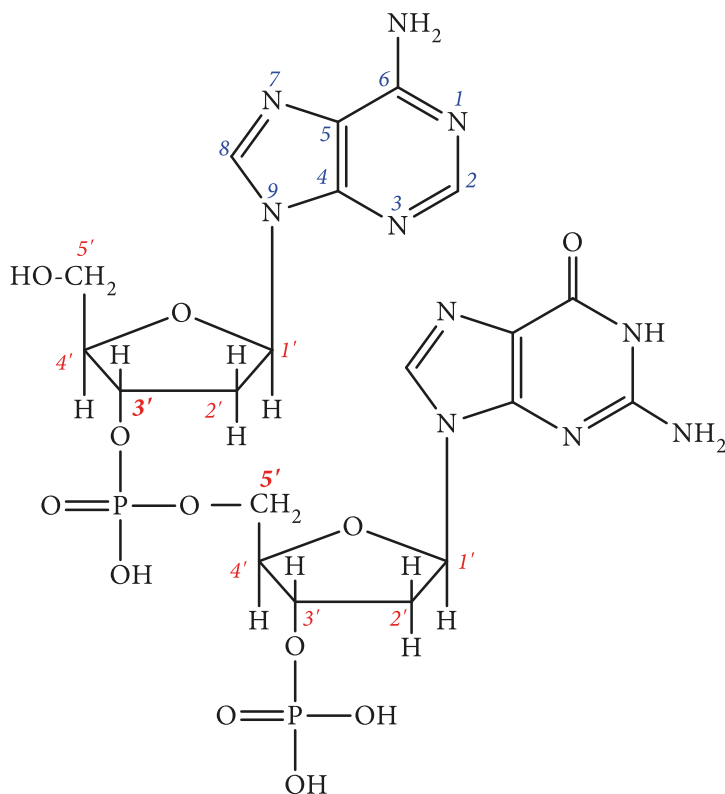


β -D-2-Дезоксирибоза

ДНК отличаются от РНК по составу, химической структуре, молекулярной массе, по их местоположению в клетке и, наконец, по своей биологиче-

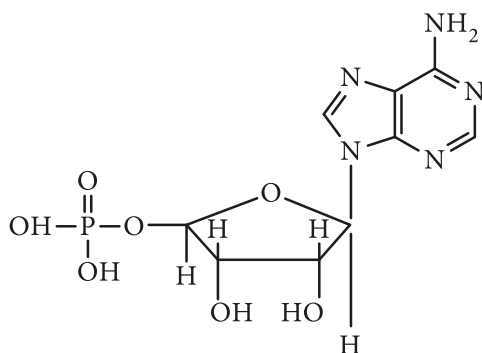
ской роли. ДНК локализуется в основном в клеточном ядре. Наличие РНК не связано строго с каким-либо определенным клеточным органоидом. Она обнаруживается во всех частях клетки: в хромосомах клеточного ядра, митохондриях, микросомах и т. д.

В полимерных молекулах ДНК и РНК нуклеотиды связываются между собой остатками фосфорной кислоты, которая присоединяется к гидроксильной группе моносахарида в положении 3 одного нуклеотида и к аналогичной группе в положении 5 — другого нуклеотида:



Азотистое основание соединяется в молекуле нуклеотида с моносахаридом при участии гликозидного гидроксила, а остатки фосфорной кислоты образуют сложноэфирные связи с гидроксильными группами моносахарида при атомах углерода 3' и 5'. Нуклеотиды являются промежуточными продуктами

обмена веществ в организме. Важнейшие из них — *аденозиндифосфат* (АДФ) и *аденозинтрифосфат* (АТФ).



Аденозинмонофосфат

При отщеплении фосфорной кислоты от нуклеотида образуются нуклеозиды, молекулы которых состоят из моносахарида и азотистого основания. При полном гидролизе нуклеиновых кислот образуются моносахарид (рибоза или дезоксирибоза), азотистые основания и фосфорная кислота.

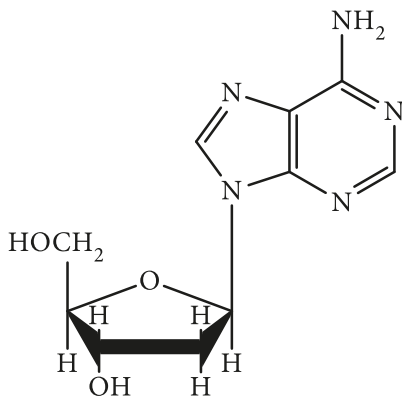
В состав всех живых организмов обязательно входят нуклеиновые кислоты обоих типов. Только вирусы содержат кислоты одного типа. Недавно было выяснено, что рибоза и дезоксирибоза не являются единственными углеводами, входящими в состав нуклеиновых кислот: в ряде фаговых ДНК и РНК некоторых видов раковых клеток найдена глюкоза.

Остановимся подробнее на каждом из видов нуклеиновых кислот.

Дезоксирибонуклеиновые кислоты (ДНК)

Дезоксирибонуклеиновые кислоты — биополимеры с молекулярной массой, достигающей 4–8 млн. Такие молекулы состоят из 10–25 тыс. отдельных нуклеотидов. Мономерной единицей ДНК являются *дезоксирибонуклеотиды*, содержащие в качестве углеводного компонента 2-деокси-Д-рибозу (в β-фуранозной форме), в которой гликозидный гидроксил дезоксирибозы замещен пуриновым или пиримидиновым основанием, а гидроксильные группы при С3 (или при С5) замещены этерифицированным остатком фосфорной кислоты. Азотистые основания связаны с моносахаридом через атом азота в положении 9 пуринового кольца или в положении 3 пиримидинового кольца.

Соединения, построенные из остатков азотистых оснований и дезоксирибозы, называются *дезоксирибонуклеозидами*.



Нуклеозид, образованный аденином и β -D-дезоксирибозой

При полном гидролизе ДНК образуются четыре типа азотистых оснований (два пуриновых (аденин и гуанин) и два пиримидиновых (цитозин и тимин)), моносахарид дезоксирибоза и фосфорная кислота.

Таким образом, дезоксирибонуклеиновая кислота включает в себя четыре различных нуклеотида: *гуанозиновый, аденозиновый, тимидиновый и цитидиновый*.

Позднее в высших растениях и животных в относительно небольших количествах было обнаружено и пятое азотистое основание пиримидинового типа — 5-метилцитозин.

В 1953 году Дж. Уотсон (James Dewey Watson) и Ф. Крик (Francis Harry Compton Crick) на основании данных рентгеноструктурного анализа предложили модель макромолекулярной структуры ДНК. Согласно модели Уотсона и Крика, молекула ДНК состоит из двух полимерных спиралеобразных цепочек, закрученных вокруг одной и той же общей оси (рис. 11.1).

Каждая цепочка построена из звеньев четырех сортов: А (адениновое), Г (гуаниновое), Т (тиминное) и Ц (цитозиновое). Последовательность звеньев в каждой цепи может быть совершенно произвольна. Но эти последовательности в отдельно взятой молекуле ДНК строго связаны друг с другом принципом комплементарности (или дополнительности): против А располагается Т, против Т — А, против Г — Ц, и, наконец, против Ц — Г. Строго определенная

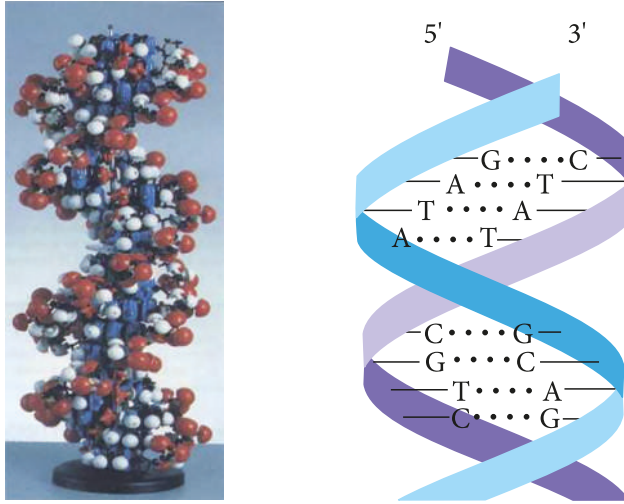


Рис. 11.1. Модель двойной спирали ДНК

последовательность нуклеотидов в макромолекуле ДНК характеризует ее первичную структуру. Для всех ДНК обнаружены следующие закономерности:

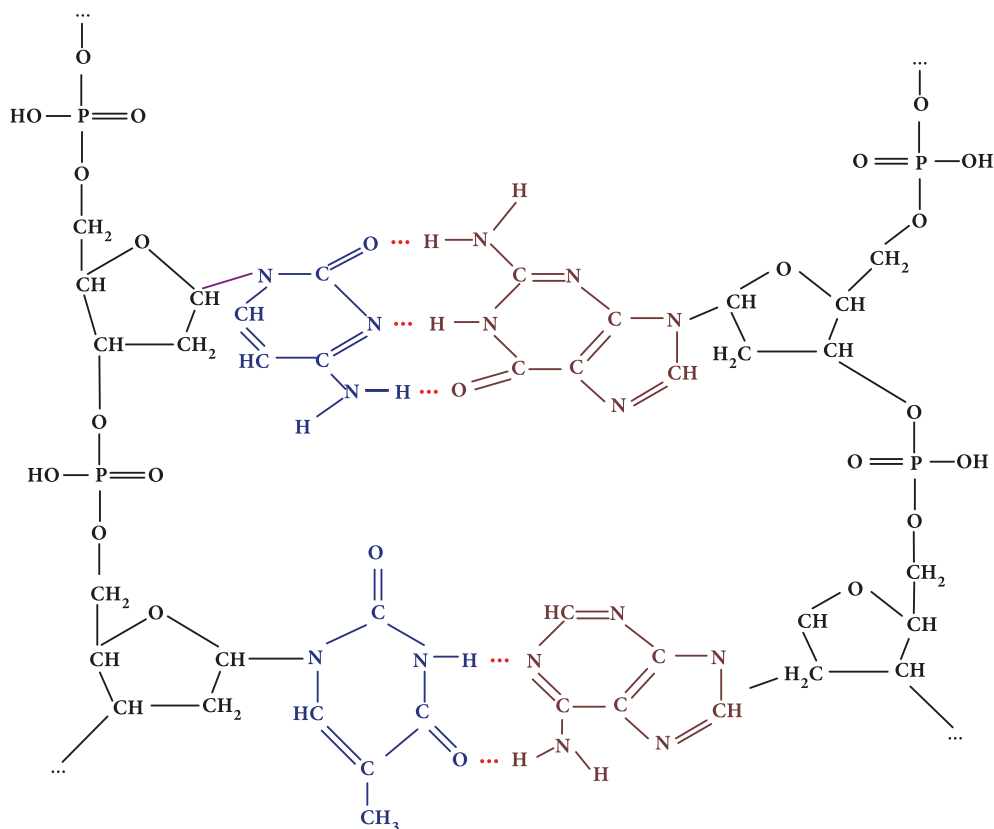
- сумма пуриновых нуклеотидов равна сумме пиримидиновых;
- содержание аденина равно содержанию тимина;
- содержание гуанина равно содержанию цитозина.

Таким образом, молекула ДНК складывается из двух комплементарных, или дополнительных, друг к другу цепей. Диаметр двойной спирали составляет 2 нм, расстояние между соседними парами оснований вдоль спирали — 0,34 нм. Полный оборот двойная спираль делает через 10 пар. Две цепи ДНК скреплены друг с другом водородными связями между азотистыми основаниями, расположенными внутри двойной спирали, где пуриновому основанию одной цепи всегда соответствует пиримидиновое основание другой.

Таким образом, последовательность азотистых оснований в одной цепи ДНК полностью предопределяется последовательностью оснований в другой.

При нагревании раствора ДНК в определенных условиях до 80–90 °С происходит денатурация нуклеиновой кислоты: разделение ее молекулы на две отдельные цепи с потерей биологической активности. При осторожном охлаждении имеет место обратный процесс — ренатурация с восстановлением биологической активности.

Важной проблемой в молекулярной биологии является определение нуклеотидной последовательности в ДНК. Больших успехов в этом направлении



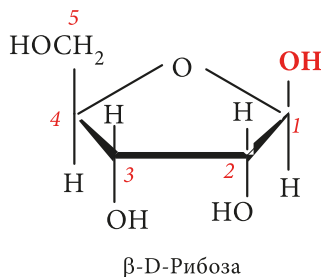
добился Фредерик Сенгер (Frederick Sanger), который в середине 1950-х годов разработал метод определения аминокислотной последовательности белков и в 1958 году получил Нобелевскую премию по химии за определение структуры инсулина.

Рибонуклеиновые кислоты (РНК)

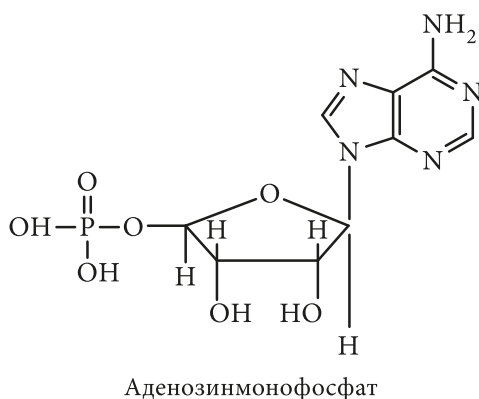
Молекулярная масса молекулы РНК достигает 1,5–2 млн. В составе таких молекул 4–6 тыс. отдельных нуклеотидов. Установлено, что содержание РНК в организме меняется в зависимости от типа его клеток, возраста и физиологического состояния.

При полном гидролизе РНК образуются, так же как в случае ДНК, четыре азотистых основания: два пуриновых (*аденин и гуанин*) и два пиримидиновых (*цитозин и урацил*), моносахарид рибоза и фосфорная кислота. Таким образом, состав РНК отличается от ДНК набором азотистых оснований (вместо тимина — урацил) и моносахаридом (вместо дезоксирибозы — рибоза). По

сравнению с рибозой молекула 2-дезоксирибозы является соединением, восстановленным по второму углеродному атому. Цифра 2 указывает номер того углеродного атома рибозы, у которого гидроксильная группа заменена на атом водорода:



Азотистое основание соединяется в молекуле нуклеотида с моносахаридом с участием гликозидного гидроксила:



Нуклеиновым кислотам принадлежит очень важная роль в обеспечении специфического синтеза биополимеров в организме человека, животных, растений, микробов. Выделение из биологических объектов НК уже не является единственным методом их получения. Широко распространенным стал синтез нуклеиновых кислот. Созданы автоматические синтезаторы НК, отличающиеся высокой производительностью и надежностью. Особенно важен химический синтез нуклеиновых кислот для получения генов, их фрагментов. Первый такой синтез гена аланиновой транспортной РНК был осуществлен уже в 1972 году.

ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. С участием каких атомов и почему реализуется водородная связь между азотистыми основаниями в молекуле ДНК?
2. Поясните следующие термины: «комплементарность», «нуклеотид», «нуклеозид».
3. Приведите примеры влияния водородной связи на стабилизацию структур биополимеров.
4. Какие различия в составе и строении РНК и ДНК вы могли бы отметить?
5. Известно, что в составе ДНК имеются азотистые основания пуринового и пиримидинового ряда. Почему все-таки этот биополимер носит название кислоты (*дезоксирибонуклеиновая кислота*), а не основания?
6. Какие продукты образуются при полном гидролизе РНК и ДНК?

ГЛАВА 12

Обобщающие разделы курса органической химии

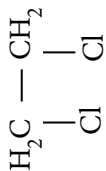
§ 56. ТЕОРИЯ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ КАК ОСНОВА КУРСА ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Изучение курса органической химии начиналось со знакомства с теорией строения органических соединений А.М.Бутлерова. Дальнейшее развитие этой теории происходило в двух основных направлениях: появление электронных теорий в органической химии (связь электронного строения с реакционной способностью) и создание учения о стереохимии (связь пространственного строения молекул с реакционной способностью).

Многое в химическом поведении органических веществ становится нам понятным именно с этих позиций.

Рассмотрим положения теории химического строения более подробно и будем иллюстрировать их фактами, которые мы изучили.

1. Атомы в молекулах соединяются в строго определенном порядке согласно валентности элементов. Структурная формула любого органического соединения — прекрасная иллюстрация данного положения теории строения. При этом надо помнить, что атом углерода в органических соединениях четырехвалентен. Запишем структурные формулы органических соединений, отвечающих следующим молекулярным формулам:



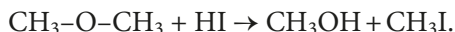
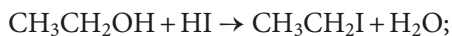
2. Свойства органических веществ зависят не только от качественного и количественного состава их молекул, но и от того, в каком порядке соединены атомы в молекулах, т. е. от химического строения. Именно это положение теории строения объясняет такое явление, как изомерия: вещества, молекулы которых имеют одинаковый качественный и количественный состав, но разные свойства, должны различаться по своему химическому строению. Рассмотрим несколько примеров.

Молекулярной формуле C_2H_6O можно соотнести две структурных: $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$ (класс простых эфиров $\text{R}-\text{O}-\text{R}'$) и $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$ (класс спиртов $\text{R}-\text{OH}$), описывающих соответственно диметилловый эфир и этиловый спирт. В последней структурной формуле атом водорода гидроксильной группы, соединенный непосредственно с атомом кислорода, заметно отличается по своей реакционной способности от остальных водородных атомов, поскольку атомы углерода и кислорода значительно различаются по электроотрицательности.

Обладая заметным кислотным характером, водородный атом гидроксильной группы спирта способен замещаться на металл:



Для изомерного соединения — простого эфира — эта реакция не идет. А вот с HI реагируют оба структурных изомера, но в результате такого взаимодействия образуются разные продукты:



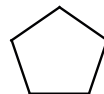
Спирты и простые эфиры заметно различаются и по физическим свойствам: низшие алифатические спирты — жидкости с аномально высокими температурами кипения за счет межмолекулярных водородных связей, а низ-

шие эфиры — газы или легколетучие жидкости. Низшие спирты смешиваются с водой, а простые эфиры в ней практически нерастворимы.

Рассмотрим другой пример: пентен-1 (класс алкенов) и циклопентан (класс циклоалканов) имеют один и тот же качественный и количественный состав C_5H_{10} (C_nH_{2n}), но различаются по химическому строению:

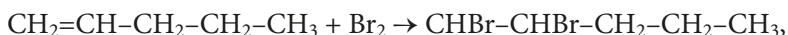


Пентен-1

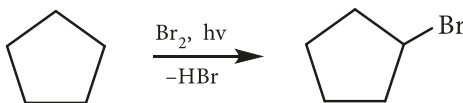


Циклопентан

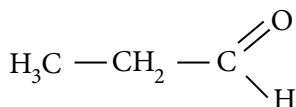
Это является причиной их разной реакционной способности. Пентен-1 обесцвечивает бромную воду, легко вступая в реакцию электрофильного присоединения (A_E),



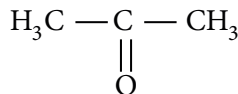
а циклопентан склонен к реакциям радикального замещения (S_R):



Примеров межклассовой изомерии, где при одинаковом качественном и количественном составе различен порядок соединения атомов в молекулах, а значит, различаются и химические свойства, множество. Один из них — это альдегиды и кетоны:

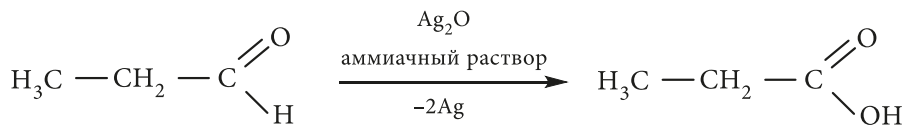


Пропаналь (альдегид)



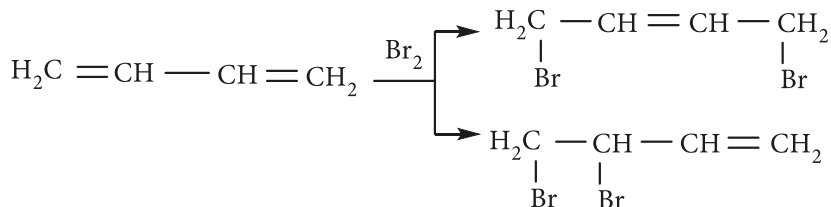
Ацетон (кетон)

Реакция, позволяющая отличить альдегиды от изомерных им кетонов, — взаимодействие с аммиачным раствором оксида серебра:



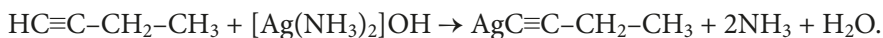
С эволюцией теории строения органических соединений А. М. Бутлерова претерпело изменение и само понятие химического строения, которое включает уже не только порядок соединения атомов в молекулах, но также электронную структуру и пространственное расположение заместителей.

Именно электронной структурой обусловлен комплекс специфических свойств сопряженных диенов по сравнению с диенами с изолированными двойными связями: повышенная термодинамическая стабильность, тенденция к выравниванию длин связей, реакции 1,4-присоединения:

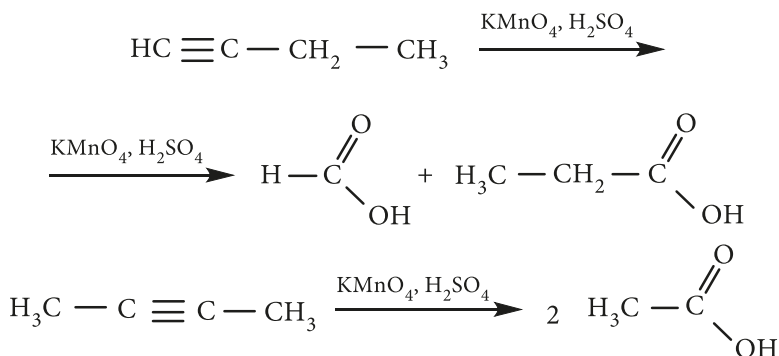


Ярко выраженная склонность бензола и его гомологов к реакциям замещения, а не присоединения также объясняется в первую очередь особым типом электронной структуры этих соединений: полной делокализацией электронной плотности с образованием устойчивой ароматической системы.

Различие распределения электронной плотности в молекулах изомерных бутин-1 и бутин-2 приводит и к особым реакциям для каждого из них. Так, в ацетиленовом углеводороде с концевой тройной связью атом водорода, соединенный с углеродным атомом в *sp*-гибридном состоянии, обладает «кислым» характером и способен замещаться на металл:

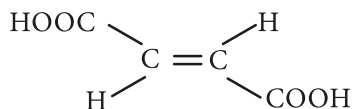


Окисление этих алкинов раствором перманганата калия в серной кислоте при нагревании приводит к различным продуктам. В случае бутин-1 происходит образование пропионовой и муравьиной кислот (последняя далее окисляется до угольной), тогда как органическим продуктом такого окисления бутин-2 оказывается уксусная кислота:

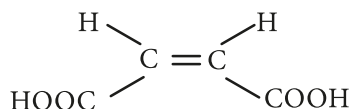


У изомерных непредельных дикарбоновых кислот, фумаровой и малеиновой, порядок соединения атомов в молекулах и местоположение двойной связи

одинаковы, но они различаются пространственным расположением карбоксильных групп относительно двойной связи, что приводит к различию в физических и химических свойствах: *транс*-изомер термодинамически более стабилен, *цис*-изомер более полярен:

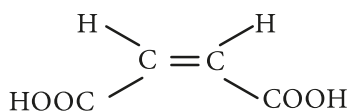


Фумаровая кислота
(Е-изомер)

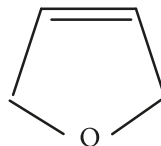
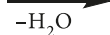


Малеиновая кислота
(Z-изомер)

Малеиновая кислота легко вступает в реакцию внутримолекулярной дегидратации вследствие благоприятного расположения карбоксильных групп, а для фумаровой такая реакция не характерна:

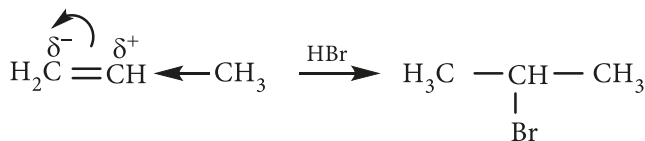


Малеиновая кислота

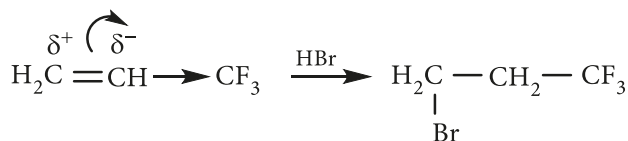


Малеиновый ангидрид

3. Атомы в молекулах взаимно влияют друг на друга. Так формулируется третье положение теории А. М. Бутлерова. Рассмотрим подробнее проблему взаимного влияния атомов в молекулах органических соединений. В 1869 году ученик А. М. Бутлерова В. В. Марковников защитил докторскую диссертацию по проблеме взаимного влияния атомов в молекулах, обратив внимание на тот факт, что реакция присоединения галогеноводородов и воды к несимметричным алкенам происходит строго селективно: атом водорода присоединяется к наиболее гидрогенизированному, а атом галогена (или гидроксигруппа в случае гидратации) — к наименее гидрогенизированному углеродному атому.



Введение акцепторного заместителя по соседству с углеродным атомом в sp^2 -гибридном состоянии приводит к присоединению против правила Марковникова:



В чем же, собственно, влияние, оказываемое заместителем? Какова современная трактовка этого явления?

Заместители по своим электронным эффектам могут быть подразделены на донорные (подающие электронную плотность) и акцепторные (оттягивающие электроны на себя с соседнего центра). Смещение электронов по линии σ - и (или) π -связей приводит к перераспределению электронной плотности в молекуле, а значит, и к изменению реакционной способности.

Если заместитель увеличивает электронную плотность по цепи атомов в сравнении с водородом, он обладает положительным индуктивным эффектом, обозначаемым как « $+I$ ». Таким положительным эффектом обладают, например, алкильные группы:

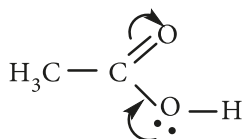


Если заместитель уменьшает электронную плотность по цепи, оттягивая электроны на себя, такое влияние обозначается как « $-I$ -эффект» (отрицательный индуктивный эффект):

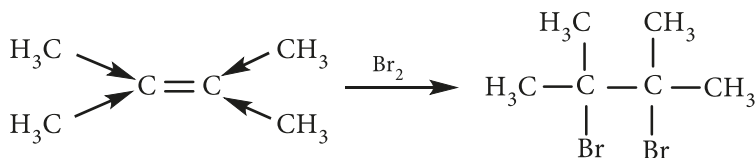


Подобное воздействие характерно для трифторметильной группы $-\text{CF}_3$.

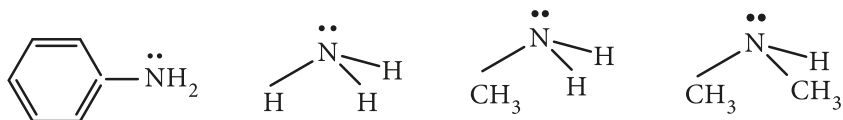
Другой эффект, эффект сопряжения, или мезомерный, проявляется тогда, когда заместители имеют π -связи, p -электроны (неподеленные электронные пары) или вакантную низколежащую орбиталь и расположены в непосредственном соседстве с углеродными атомами в состоянии sp^2 - или sp -гибридизации. Благодаря такому сочетанию имеет место перекрывание π - или p -орбиталей заместителя с соответствующими орбиталями углеродных атомов цепи или бензольного кольца (обозначается такое смещение электронов изогнутой стрелкой):



Влияние заместителей сказывается и на скорости реагирования. Так, относительная скорость бромирования тетраметилэтилена на 5 порядков выше по сравнению с незамещенным этиленом:



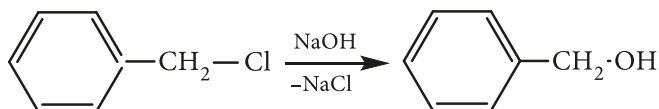
Характер заместителя влияет и на кислотно-основные свойства органических соединений. Проследим, как изменяется основность в ряду соединений:



Благодаря донорному эффекту метильной группы метиламин превосходит по основности и аммиак, и анилин. Ослабление основных свойств анилина происходит вследствие донорного эффекта сопряжения аминогруппы.

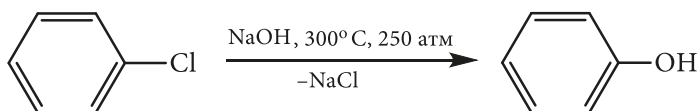
Не участвуя непосредственно в тех или иных химических превращениях, заместитель существенным образом может менять реакционную способность соединенного с ним фрагмента молекулы.

Известно, что гидролиз бензилхлорида водным раствором щелочи

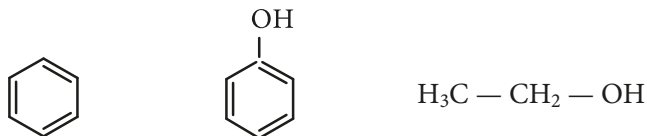


проходит достаточно легко, а вот аналогичный процесс для хлорбензола требует высокой температуры и давления (300°C , 250 атм). Почему?

В молекуле хлорбензола p -орбиталь хлора включена в π -систему бензольного кольца. Атом хлора в хлорбензоле менее подвижен, труднее подвергается замещению:



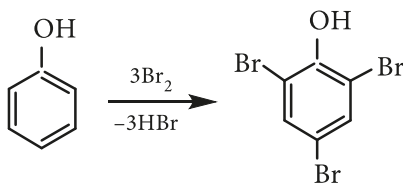
Говоря о различных следствиях влияния заместителей на направление химического процесса, изменение реакционной способности молекулы и т. д., мы пока еще не останавливались на самой проблеме взаимного влияния. Рассмотрим это на примере фенола, сравнив его химическое поведение с незамещенным бензолом, с одной стороны, и с алифатическим спиртом — с другой:



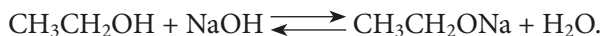
Рассмотрим, как изменилась реакционная способность атомов водорода бензольного кольца при введении в качестве заместителя гидроксигруппы

и как фенильный радикал в сравнении с алкильной группой повлиял на кислотные свойства гидроксильной группы.

И бензол, и фенол реагируют с бромом (реакция электрофильного замещения). Фенол реагирует с бромной водой в мягких условиях, без катализатора, сразу с образованием трибромпроизводного:

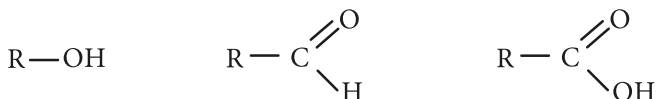


Гидроксильная группа, обладая положительным эффектом сопряжения за счет включения *p*-орбитали атома кислорода в π -систему бензольного кольца, активирует его. По этой же причине атом водорода в гидроксильной группе фенола существенно более «кислый», чем в молекуле алифатического спирта, и если с металлическим натрием реагируют и фенол, и спирт, то реакция со щелочью для спирта уже фактически не идет:



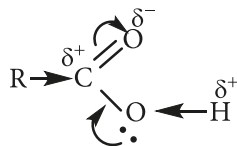
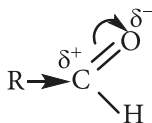
Равновесие в этом случае значительно смещено в сторону исходных соединений.

Знание эффектов заместителей в молекулах органических соединений позволяет осуществить прогноз сравнительной реакционной способности. Исходя из распределения электронной плотности в молекулах, сопоставим возможную реакционную способность спиртов, альдегидов и карбоновых кислот:



В молекулах спирта и кислоты есть группа $-\text{OH}$. В каком из этих классов соединений водород гидроксильной группы будет более кислым и где легче пройдет реакция замещения на металл? В то же время в молекулах карбоновых кислот и альдегидов присутствует также карбонильная группа $\text{C}=\text{O}$. Для каких соединений легче будут проходить реакции присоединения по двойной связи $-\text{C}=\text{O}$?

Анализ распределения электронной плотности в соответствующих молекулах позволяет получить ответы на эти вопросы:



Отток электронной плотности от атома кислорода группы $-OH$ в карбоновых кислотах приводит к тому, что связь $O-H$ в кислоте менее прочная, чем в спиртах, и атом водорода легче замещается на металл.

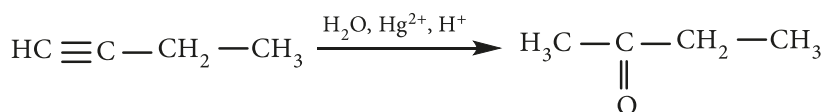
Альдегиды активнее кислот в реакциях присоединения по карбонильной группе, поскольку связь $C=O$ в молекулах альдегидов поляризована сильнее. В молекулах карбоновых кислот карбонильная функция дезактивирована: дефицит электронной плотности на атоме углерода карбонильной группы компенсируется за счет мезомерного эффекта.

Эти теоретические рассуждения находятся в хорошем соответствии с экспериментальными фактами.

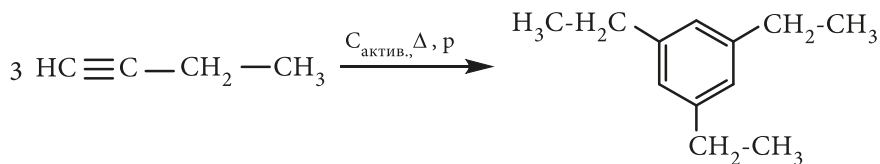
4. Свойства органических веществ определяются их строением, и наоборот: зная свойства, можно прогнозировать строение. Если известна структурная формула вещества, можно предсказать те химические превращения, которое данное соединение способно претерпевать.

Например, структурная формула бутина-1, $H-C \equiv C-CH_2-CH_3$, указывает на следующее:

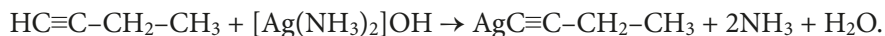
- для этого соединения характерны реакции двустадийного присоединения;
- поскольку данный углеводород относится к классу алкинов, он может вступать:
 - в реакцию гидратации в присутствии солей ртути (реакция Кучерова) с образованием метилэтилкетона:



- в реакцию тримеризации (реакция Бертло — Зелинского) с образованием ароматического углеводорода:



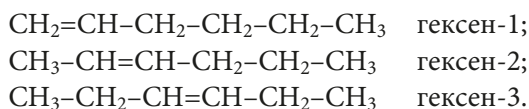
- наличие концевой тройной связи обеспечивает бутину-1 возможность вступать в реакцию замещения атома водорода на металл:



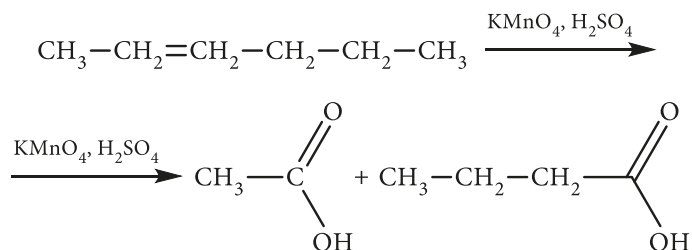
Если же, наоборот, известны свойства химического соединения, можно прогнозировать его строение. Например, имеется углеводород состава C_6H_{12} , о котором известно, что он обесцвечивает бромную воду и водный раствор перманганата калия при пониженной температуре; при гидрировании в присутствии платинового катализатора образует гексан нормального строения; и, наконец, при окислении раствором KMnO_4 в серной кислоте при нагревании образует смесь двух кислот типа $\text{R}-\text{COOH}$.

Требуется установить структуру исходного углеводорода.

Исходный углеводород состава C_6H_{12} (т. е. C_nH_{2n}) может в принципе относиться к классу как алкенов, так и циклоалканов. Бромную воду могут обесцвечивать и малые циклы. Однако с водным раствором KMnO_4 циклопропан и его производные реагируют только при нагревании. Таким образом, искомым углеводород представляет собой один из трех изомерных гексенов с неразветвленной структурой углеродного скелета:



Последнее условие позволяет выбрать окончательную структуру — гексен-2, при окислении которого образуются две кислоты типа RCOOH : уксусная и масляная:



5. Химическое строение может быть установлено химическими методами. «...Заключение о химическом строении веществ, по всей вероятности, можно всего лучше будет основывать на изучении способов их синтетического образования... С другой стороны, впрочем, и аналитические реакции могут также служить для определения химического строения...» [Бутлеров А. О хи-

мическом строении веществ // Ученые записки Казанского университета (отд. физ.-мат. и мед. наук). 1862. Вып. 1, отд. 1. С. 1–11].

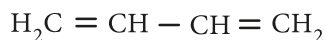
Синтез и анализ — взаимодополняющие методы установления строения органического соединения. При этом возможности структурного анализа (обнаружение функциональных групп, сопряженных систем, неравноценных водородных атомов и т. д.) заметно возросли с внедрением спектральных методов.

ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

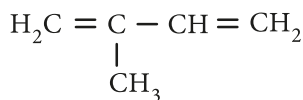
1. Химические свойства функциональных групп зависят от того, с каким фрагментом молекулы эти группы соединены: с алкильной, арильной или ацильной группами. Проиллюстрируйте это утверждение на примере следующих функциональных групп: $-\text{OH}$, $-\text{Cl}$, $-\text{NH}_2$.
2. «От химического строения зависят реакции; следовательно, зная эту зависимость и выражая формулой строение, мы выражаем все те превращения, которым вещество может подвергнуться». Это слова А. М. Бутлерова. Подтвердите на конкретных примерах справедливость такого утверждения.
3. На примере галоген- и аминокислотосодержащих органических соединений обсудите проблему взаимного влияния атомов в молекулах.
4. Приведите примеры характерных химических реакций углеводов, молекулы которых содержат атомы углерода только в sp^2 -гибридном состоянии.
5. Выберите среди перечисленных соединений те, которые могут выступать в качестве кислот: NH_3 , C_2H_2 , CCl_4 , CH_4 , AlCl_3 , CH_3OH , $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, пиррол. Подтвердите свой выбор соответствующими уравнениями химических реакций.
6. Выберите среди перечисленных соединений те, которые могут выступать в качестве оснований: CH_3NH_2 , C_2H_2 , CCl_4 , CH_4 , AlCl_3 , $\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$, CH_3OH , CH_3CONH_2 , $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$. Подтвердите свой выбор соответствующими уравнениями химических реакций.

§ 57. ПОЛИМЕРЫ

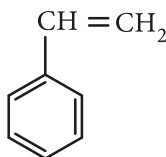
При крекинге нефти образуются алкены (этилен, пропилен, изобутилен и т. д.), при ароматизации и последующем дегидрировании можно получить стирол (винилбензол). Эти непредельные углеводороды далее используются при синтезе спиртов, галогенопроизводных углеводородов, лекарственных препаратов, пластмасс. Из бутан-бутеновой фракции (продукта крекинга нефти) при последующем ступенчатом дегидрировании выделяют бутадиен-1,3, а из изопентан-изопентеновой — 2-метилбутадиен-1,3 (изопрен). Эти сопряженные диеновые углеводороды, алкены, стирол — важнейшее сырье для получения синтетических полимерных материалов:



Дивинил (бутадиен-1,3)



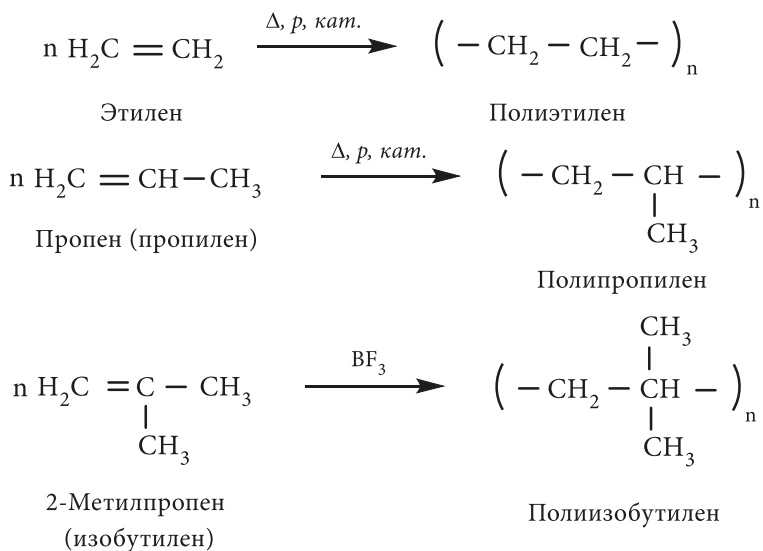
Изопрен
(2-метилбутадиен-1,3)

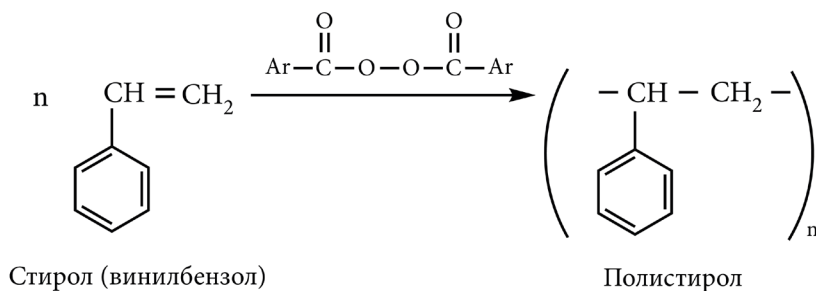


Стирол (винилбензол)

Полимеры — высокомолекулярные соединения, макромолекулы которых состоят из повторяющихся структурных звеньев. Полимеры образуются из мономеров в реакциях полимеризации или поликонденсации. Для того чтобы из конкретного мономера можно было получить полимер (высокомолекулярное соединение), в его молекулах должны присутствовать кратные связи или функциональные группы.

В результате реакций поликонденсации наряду с полимером образуется низкомолекулярный продукт (например, вода, аммиак), а в результате реакций полимеризации — единственный продукт, высокомолекулярное органическое соединение. Так, например, из этилена получают полиэтилен, из пропилена — полипропилен, из изобутилена — полиизобутилен, из стирола — полистирол:





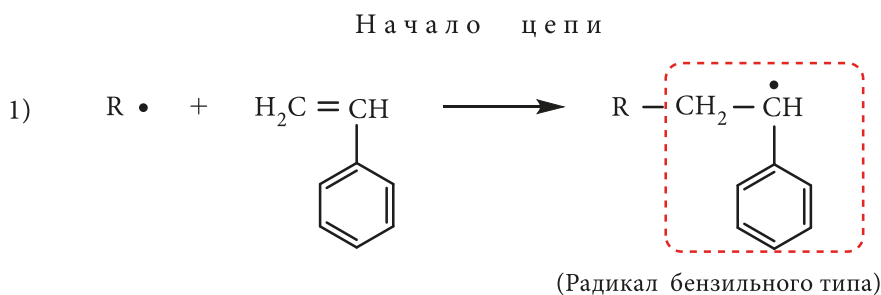
Использование полимеров в существенной степени определяется их свойствами. Свойства же полимеров зависят от их химического строения (природы мономеров), степени полимеризации, расположения структурных звеньев в пространстве. На физико-химические характеристики полимеров влияют и условия проведения процесса полимеризации.

Различают четыре типа реакций полимеризации: радикальную, катионную, анионную и координационную.

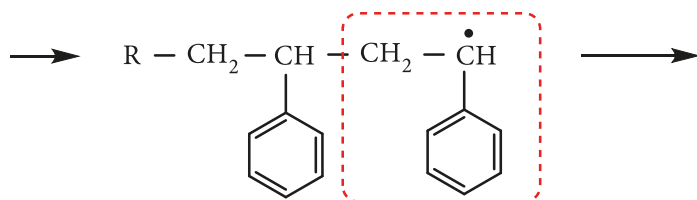
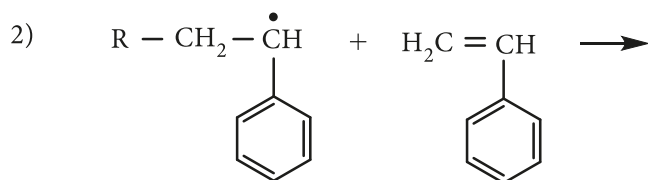
В основе такой классификации лежит природа того инициатора, который активирует молекулу мономера. При радикальной полимеризации в качестве инициаторов обычно выступают органические перекиси, например перекись бензоила, которая, легко образуя свободные радикалы, инициирует процесс полимеризации:



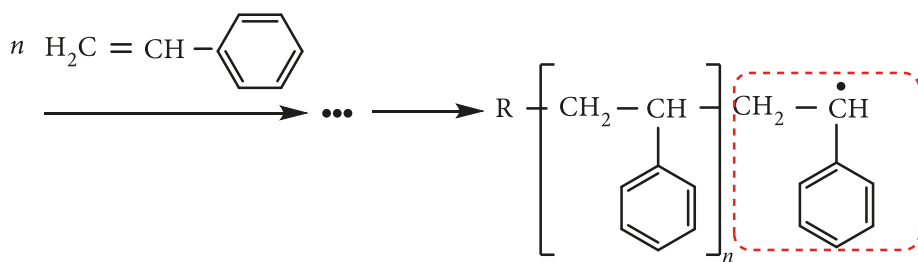
Образующиеся радикалы взаимодействуют с молекулами непредельных углеводородов и генерируют новые радикалы, что может быть схематически проиллюстрировано на примере полимеризации стирола:



Рост цепи



(Радикал бензильного типа)

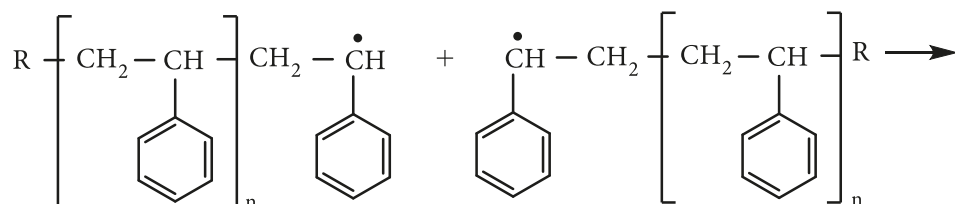


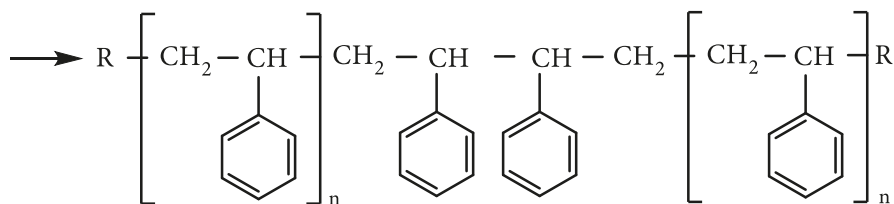
(Радикал бензильного типа)

Реакция завершается, когда в реакционной системе не остается свободных радикалов за счет процессов их рекомбинации или действия ингибиторов:

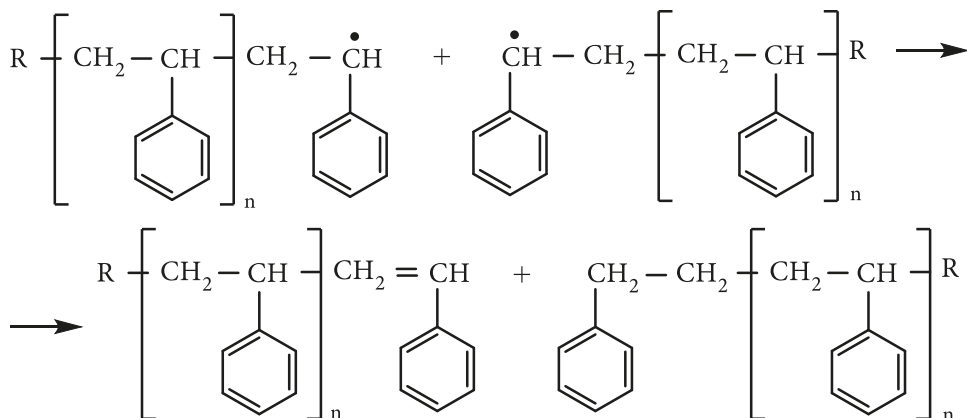
Обрыв цепи

а) Рекомбинация радикалов



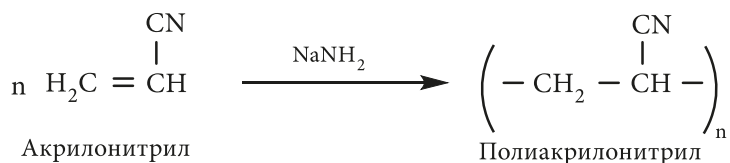


б) Диспропорционирование



Радикальная полимеризация этилена проходит в жестких условиях — при температуре 100 °С и высоком давлении (примерно 2000 атм). Получаемый полиэтилен имеет разветвленную структуру.

В анионной полимеризации роль инициаторов выполняют нуклеофильные частицы: амид-ион NH_2^- , алкоксид-ион RO^- , литийорганические соединения. Так, акрилонитрил $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$, получаемый из ацетилена и циановодорода, полимеризуется по анионному типу с образованием акрилонитрила. Инициатором полимеризации является амид натрия:



Координационная полимеризация осуществляется под действием металлоорганических катализаторов, например на основе хлорида титана(IV) и триэтилалюминия (катализатор Циглера — Натта; Нобелевская премия 1963 года). Катализатор выполняет роль матрицы, на которой растет полимерная цепь.

ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Напишите уравнения реакций полимеризации, лежащих в основе синтеза полистирольных пластмасс и бутадиенстирольного каучука.
2. В каких условиях получают полиэтилен низкого и высокого давления? Как различаются по свойствам образующиеся полимерные продукты?
3. Напишите уравнения реакций полимеризации, в ходе которых можно получить следующие полимеры: а) поливинилхлорид из хлорэтилена; б) тефлон из тетрафторэтилена.
4. Полипропилен занимает промежуточное положение между пластмассами и волокнами: он идет на изготовление волокон для ковров и при этом может быть использован как пластик, аналогично полиэтилену. Предложите метод синтеза полипропилена с использованием в качестве исходного сырья ацетилена и любых неорганических соединений. Укажите условия соответствующих реакций.
5. Известно, что шерсть и шелк по своему строению похожи на белок: это полимеры, получающиеся в реакции поликонденсации и содержащие амидные (пептидные) связи $-\text{CONH}$. Запишите уравнение реакции поликонденсации, в результате которой образуются полиамидные волокна нейлона, используя 1,6-диаминогексан и адипиновую кислоту $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$.
6. Какие реакции лежат в основе получения ацетатного волокна и синтеза капрона?

ЛИТЕРАТУРА

Использованная литература

1. Карцова А. А., Лёвкин А. Н. Химия: 11 класс: профильный уровень: учебник для учащихся общеобразовательных учреждений. М.: Вентана-Граф, 2012.
2. Карцова А. А., Лёвкин А. Н. Химия: 10 класс: профильный уровень: учебник для учащихся общеобразовательных учреждений. М.: Вентана-Граф, 2013.
3. Химия: ЕГЭ: учебно-справочные материалы для 11 класса. М.; СПб.: Просвещение, 2011. (Серия «Итоговый контроль: ЕГЭ».)
4. Химия: КТМ: контрольно-тренировочные материалы для 11 класса. М.; СПб.: Просвещение, 2011. (Серия «Итоговый контроль: ЕГЭ».)
5. Белобородов В. Л., Зурабян С. Э., Лузин А. П., Тюкавкина Н. А. Органическая химия: учебник для вузов / под ред. Н. А. Тюкавкиной. М.: Дрофа, 2003.
6. Лёвкин А. Н., Карцова А. А. Школьная химия: самое необходимое. СПб.: Азбука-классика; Авалон, 2004.
7. Карцова А. А., Лёвкин А. Н. Органическая химия: иллюстрированный курс. М.: Просвещение, 2005.

Рекомендуемая литература

1. Азимов А. Краткая история химии: от магического кристалла до атомного ядра / пер. с англ. М.: Центрполиграф, 2015.
2. Миттова И. Я., Самойлов А. М. История химии с древнейших времен до конца XX века: в 2 т. Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект», 2009–2012.
3. Степин Б. Д., Аликберова Л. Ю. Книга по химии для домашнего чтения. М.: Химия, 1994.
4. Слесарев В. И. Химия. Основы химии живого. СПб.: Химиздат, 2000.
5. Артеменко А. И. Удивительный мир органической химии. М.: Дрофа, 2004.
6. Лекутер П., Берресон Дж. Пуговицы Наполеона: семнадцать молекул, которые изменили мир / пер. с англ. М.: АСТ; CORPUS, 2014.

Учебное издание

*КАРЦОВА Анна Алексеевна,
ЛЁВКИН Антон Николаевич*

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ДЛЯ ШКОЛЬНИКОВ

Учебное пособие

Второе издание

Редактор *Г. Б. Ерусалимский*
Корректор *А. С. Яшина, Е. В. Величина*
Компьютерная верстка *А. М. Вейшторт*
Обложка *Е. Р. Куныгина*

Подписано в печать 06.04.2021. Формат 70 × 100 ¹/₁₆.
Усл. печ. л. 31,04. Тираж 2000 экз. Print-on-Demand. Заказ №

Издательство Санкт-Петербургского университета.
199004, Санкт-Петербург, В. О., 6-я линия, д. 11.
Тел./факс +7(812) 328-44-22
publishing@spbu.ru



publishing.spbu.ru

Типография Издательства СПбГУ. 199034, Санкт-Петербург, Менделеевская линия, д. 5.

Книги Издательства СПбГУ можно приобрести по издательским ценам
в Доме университетской книги СПбГУ

Санкт-Петербург, Менделеевская линия, д. 5
Тел. (812) 329-24-71

Часы работы: 10.00–20.00 пн. — сб.,
а также на сайте publishing.spbu.ru